Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng



Diplomarbeit

Auslegung, Aufbau und Optimierung einer Druckwechseladsorption im Labormaßstab

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades

eines Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing. oder DI)

Eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Durch

Martin BRENNER

01225729

Unter der Leitung von

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Michael Harasek

Und

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Martin Miltner

Am

Institut für Verfahrenstechnik,

Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

When I need to get home,
You're my guiding light,
You're my guiding light

Foy Vance, "Guiding Light"

Gott, der HERR, nahm den Menschen
und gab ihm seinen Wohnsitz im Garten von Eden,
damit er ihn bearbeite und hüte.

Genesis 2,15

Jeder Mensch sollte dem anderen helfen, nur so verbessern wir die Welt.
Wir sollten am Glück des andern teilhaben und nicht einander verabscheuen.
Hass und Verachtung bringen uns niemals näher.
Auf dieser Welt ist Patz genug für jeden,
und Mutter Erde ist reich genug,
um jeden von uns satt zu machen.

Charlie Chaplin, „Der große Diktator"

Danksagung

Mein herzlicher Dank ergeht an Michael Harasek, für seine Betreuung und die Ermöglichung dieser Diplomarbeit, sowie meiner Anstellung am Institut für Verfahrenstechnik.

Besonderer Dank gilt Martin Miltner für seine tatkräftige Unterstützung, fachliche Beratung, die unzähligen Stunden im Labor und Büro, seine Korrekturen, den regen und humorvollen Austausch und ganz besonders seine Geduld.

Ich möchte den Kollegen der CFD-Gruppe danken, für das angenehme Arbeitsklima, kurzweilige Mittags- und Kaffeepausen und einen unerschöpflichen Vorrat an Süßigkeiten. An dieser Stelle gilt ein besonderer Dank Christian Jordan – egal was man braucht, er weiß wo es zu finden ist!

Vielen Dank an meine Studienkollegen, allen voran Thomas, Johannes und Viktoria für die gemeinsame Zeit - für das Lernen, Leiden und Feiern!

Ohne Freunde wäre das Leben nur halb so schön – Danke, dass ihr ein Teil meines Lebens seid und ich ein Teil eures Lebens sein darf: Andrea und Michael, Elisabeth und Markus, Franziska und Fabian, Maria und Stefan, Theresia und Markus, Clara und Michael, sowie Viktoria, Alice, Daria, Glory, Christoph, Raphael, Sebastian und viele mehr… Auch Jakob (†), für sein vorbildliches Leben!

Danke an Loretto und Treffpunkt Benedikt für die Stärkung in all den Jahren! Ganz besonders auch an Xandi – Danke für deine Begleitung und Ermutigung!

Manche Freunde sieht man nur selten, trotzdem bleibt man tief verbunden – Danke Maria auch besonders für deine Korrekturen!

Some friends even live in completely different parts of the world, but still seem to be as close as can be – huge thanks to Astri and Pauline for bearing with me and being so supportive!

Auch meiner Familie möchte ich danken, für viele schöne Momente und die Begleitung auf meinem Lebensweg: Stefan, Christoph und Bettina mit Nina und Ronja, sowie „Redl-Oma“ Anna. In liebem Gedenken auch eingeschlossen „Redl-Opa“ Heinrich und „Mutzi-Oma“ Berta.

Zu guter Letzt ergeht mein größter Dank an meine Eltern Anneliese und Josef, die mir mein ganzes Studium überhaupt erst ermöglicht haben, sowie mich immer in allen Belangen unterstützt und begleitet haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am _____ Unterschrift: _____

Kurzfassung

Wasserstoffbetriebene Brennstoffzellenfahrzeuge stellen in der heutigen Zeit ein großes Potential zur Reduzierung des Schadstoff- und Treibhausgasausstoßes im Verkehrssektor dar. Sie vereinen nahezu alle Vorteile herkömmlicher Verbrennungsantriebe und traktionsbatteriegetriebener Elektrofahrzeuge in einem unter gewissen Rahmenbedingungen klimaneutralen Konzept. Der als Treibstoff genutzte Wasserstoff kann durch die steigende Verbreitung von Power-to-Gas-Prozessen in größer werdenden Mengen wirtschaftlich und auf erneuerbarer Basis durch Elektrolyse gewonnen werden. Das größte Hindernis für eine weite Verbreitung von Brennstoffzellenfahrzeugen stellt somit die schlechte Infrastruktur an geeigneten Tankstellen dar. Genau an diesem Punkt setzt das Konzept des an der TU Wien entwickelten HylyPure®-Prozesses an und kann den zu Verteilungs- und Energiespeicherzwecken ins Erdgasnetz einzuspeisenden Wasserstoff durch eine ausgeklügelte Kombination von Gaspermeation und Druckwechseladsorption überall, wo Zugang zum Erdgasnetz gewährt ist, in Brennstoffzellenqualität von wenigstens $99{,}97\ Vol.-\%$ bereitstellen.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde eine auf diesen Prozess abgestimmte, aber auch für andere Anwendungen einsetzbare Anlage zur Druckwechseladsorption im Labormaßstab ausgelegt, errichtet, automatisiert und in Betrieb genommen. Dabei wurde besonders auf die Flexibilität hinsichtlich der Einsetzbarkeit für andere Trennaufgaben und eine mögliche spätere Hochdruckanwendung bei bis zu $90\ bar(g)$ geachtet.

In der Ausführung mit vier Adsorbern und einem baugleichen Pufferspeicher wurden Versuche mit Aktivkohle als Adsorbens durchgeführt. Bei einem Betriebsdruck von $8\ bar(g)$ wurden mit einem Methan-Wasserstoff-Gemisch aus je $50\ Vol.-\%$ für alle Adsorber Durchbruchskurven aufgenommen und mit literaturbasierten Rechenwerten verglichen. In weiterer Folge wurden mit einem den Einsatzbedingungen im HylyPure®-Prozess entsprechenden Gasgemisch aus $70\ Vol.-\%$ Methan und $30\ Vol.-\%$ Wasserstoff qualitative Versuche im Vollbetrieb des 12 Teilschritte umfassenden zyklischen Druckwechseladsorptions-Prozesses bei verschiedenen Betriebsparametern durchgeführt und die Unterschiede sowie Ergebnisse diskutiert. Anhand der gewonnen Erkenntnisse wurden Vorschläge zur weiteren Optimierung und einer umfassenden quantitativen Analyse inklusive Ausbeutebestimmung unter Implementierung aller vorgesehen Analysemöglichkeiten erarbeitet.

Abstract

Hydrogen-powered fuel-cell cars nowadays provide a huge potential for reducing pollutant and greenhouse gas emissions caused by the transport sector. They manage to combine most benefits from both combustion engine-powered and battery-powered electric cars into a single vehicle, and under certain circumstances can provide a climate-neutral drive concept. The necessary hydrogen can be provided in ever increasing amounts and better economic efficiency than ever before through the ever more common use of power-to-gas applications. Electrolysis in the context of power-to-gas offers a sustainable and eco-friendly basis for hydrogen production via wind and solar energy. Thus, the biggest challenge for a widespread usage and acceptance of hydrogen-fuelled cars lies in providing a sufficiently developed infrastructure of adapted gas stations. The HylyPure®-Process, which was developed at the Technical University of Vienna, tries to address this issue with its concept of feeding hydrogen to the existing gas grid for storage and distribution, therefore being able to provide hydrogen in fuel cell quality of at least $99{,}97\ Vol.-\%$ purity in any place that has access to the natural gas grid.

Over the course of the work in hand the design, dimensioning, automation and initial operation of a lab-scale pressure swing adsorption unit were conducted. Whilst the application's main focus was on the context of HylyPure®, there was an emphasis on high flexibility in view of usage for different gas separation tasks and possible subsequent usage for high-pressure applications of up to $90\ bar(g)$.

The executed design consists of four packed-bed adsorbers using activated carbon as the adsorbent and an identically constructed buffer tank. In these, the breakthrough curves of a binary mixture made from equal volume fractions of methane and hydrogen were obtained at $8\ bar(g)$ and compared to literature-based computational results. Qualitative experiments were performed in succession through the cyclical pressure swing adsorption process containing 12 individual steps. For those experiments a gas mixture reflecting the conditions of the HylyPure®-process containing $70\ Vol.-\%$ methane and $30\ Vol.-\%$ hydrogen was used. The variation of operational parameters led to a detailed discussion on the three different runs. Based on the results obtained, subsequent optimization and possibilities for a profound quantitative analysis, including the examination of the hydrogen yield under the implementation of the designated analytical possibilities, was determined.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung i

Kurzfassung iii

Abstract iv

Abbildungsverzeichnis vii

Tabellenverzeichnis x

Abkürzungen und Formelzeichen xi

1. Einleitung und Motivation 1

2. Theoretische Grundlagen 3

2.1 Begriffsbestimmung 3

2.2 Adsorbentien 5

2.3 Detaillierte Beschreibung relevanter technischer Adsorbentien 6

2.3.1 Aktivkohle und -koks 7

2.3.2 Kohlenstoffmolekularsiebe 7

2.3.3 Zeolithe 8

2.4 Adsorptionsvorgang 9

2.4.1 Adsorptionsschritte 9

2.4.2 Wirkende Kräfte 10

2.5 Isothermen 13

2.6 Weitere Einflüsse 16

2.6.1 Kapillarkondensation 16

2.6.2 Hysterese zwischen Adsorption und Desorption 16

2.6.3 Multikomponentenadsorption 17

2.6.4 Temperatureinfluss 18

2.7 Regeneration 18

2.7.1 Temperaturwechsel 19

2.7.2 Druckwechsel 20

2.7.3 Konzentrationsunterschied 20

2.7.4 Verdrängung 21
2.7.5 Extraktion 21
2.8 Druckwechseladsorption – PSA 21
3. Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme 26
3.1 Auslegung 26
3.1.1 Adsorberauslegung mit GHSV 26
3.1.2 Adsorberauslegung nach Walter 27
3.1.3 Adsorber-Abmessungen 29
3.1.4 Auslegung der Rohrleitungen 29
3.2 Planung 31
3.3 Aufbau 35
3.3.1 Druck- und Druckhaltetests 38
3.4 Steuerung 40
3.4.1 SPS-Steuerung 40
3.4.2 Grafische Benutzeroberfläche 43
3.5 Nachrechnung der tatsächlichen Ausführung 45
3.5.1 Abschätzung der Kapazität der Anlage 45
3.5.2 Abschätzung der Temperaturerhöhung im Adsorberbett 47
4. Versuchsergebnisse und Diskussion 49
4.1 Durchbruchskurven 49
4.2 Zyklen im Vollbetrieb 53
4.3 Fehlerbetrachtung 63
5. Zusammenfassung und Ausblick 64
5.1 Probleme und Lösungsansätze 65
5.2 Ausblick 66
6. Anhang 68
7. Literaturverzeichnis 103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 - Konzept des HylyPure®-Prozesses
(ICEBE TU Wien, zuletzt geprüft am 27.02.2019) 2
Abbildung 2.1 - Begriffe in der Adsorptionstechnik
(Fraunhofer Umsicht, zuletzt geprüft am 09.11.2018) 3
Abbildung 2.2 - Beispiel einer Durchbruchskurve
(Chemgapedia, zuletzt geprüft am 13.02.2019) 4
Abbildung 2.3 - Beladungsdiagramm mit MTZ (Chemgapedia, zuletzt geprüft am 13.02.2019) . 5
Abbildung 2.4 - Struktur von verschiedenen Zeolithen (Carolin Thiel 2005)..... 8
Abbildung 2.5 – Teilschritte der Adsorption (Bathen und Breitbach 2001)..... 9
Abbildung 2.6 - Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Energie beim Nähern
eines Teilchens an die Oberfläche des Adsorbens
(Spektrum Wissenschaft, zuletzt geprüft am 17.11.2018) 11
Abbildung 2.7 - Schematische Darstellung der Physisorption und Chemisorption eines Moleküls
nach der Dissoziation (Spektrum Wissenschaft, zuletzt geprüft am 17.11.2018) 12
Abbildung 2.8 - Typen von Adsorptionsisothermen (Majid Naderi 2015)..... 13
Abbildung 2.9 - Schematische Darstellung v.l.n.r.: monomolekulare Bedeckung,
mehrschichtige Bedeckung, Kapillarkondensation 15
Abbildung 2.10 - Hysterese zwischen Adsorption und Desorption
(Chemgapedia, zuletzt geprüft am 10.12.2018) 16
Abbildung 2.11 - Randwinkel bei der Adsorption und Desorption (Kast 1988)..... 17
Abbildung 2.12 - Beladung bei der Temperaturwechseldesorption (Kidnay A. J. et al 2006) 19
Abbildung 2.13 - Beladung bei der Druckwechseldesorption (Kidnay A. J. et al 2006) 20
Abbildung 2.14 - vereinfachtes Fließbild einer 4-Bett-PSA..... 23
Abbildung 2.15 - Druckverlauf eines Adsorbers während eines PSA-Zyklus,
nach (Baksh und Ackley 2002) 25
Abbildung 2.16 - Isotherme und Beladung einer PSA
(Dynamic Sorption Specialists, zuletzt geprüft am 27.12.2018) 25
Abbildung 3.1 - Anordnung von Baksh und Ackley (2002)..... 31
Abbildung 3.2 - Fließbild der Anlage 32
Abbildung 3.3 - Rahmenkonstruktion 33
Abbildung 3.4 - Modell der Anlage in Vorder- und Rückansicht (ohne Rohrleitungen) 34
Abbildung 3.5 - Verrohrung im 3D-Modell 34
Abbildung 3.6 - Fertigungszeichnung Zwischenplatte 35
Abbildung 3.7 - Rahmenkonstruktion mit Schaltkasten von links und hinten..... 36

Abbildung 3.8 - Drucksensoren und Ventile 36
Abbildung 3.9 - Schaltschrank vor und nach Anschließen aller Ventile und Sensoren..... 37
Abbildung 3.10 - fertige Rückseite der Anlage..... 37
Abbildung 3.11 -Baugruppe der Verschlusskappe mit Dichtung, Kammerscheibe,
Winkelreduzierverschraubung und Flachmutter 38
Abbildung 3.12 - Differenzbeladung in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck..... 39
Abbildung 3.13 - Druckverlauf des Druckhaltetests von 3.07.2018 bis 17.07.2018 39
Abbildung 3.14 - Ausschnitt des AI-Converters 40
Abbildung 3.15 - LD-Block "_MAIN" mit den CALL-Funktionen
für alle weiteren Programmblöcke 41
Abbildung 3.16 – LD-Block „STPCNT“ zur Generierung des Schritt-Index 42
Abbildung 3.17 - Zeitverzögerung der Druckregelung 43
Abbildung 3.18 - grafische Benutzeroberfläche..... 44
Abbildung 3.19 - Fenster "Advanced Options" 45
Abbildung 4.1 - Schema der Gasmischstrecke mit Einzeladsorber
der bestehenden HylyPure®-Anlage (Liemberger 2018) 49
Abbildung 4.2 - Durchbruchskurven der Versuche 51
Abbildung 4.3 - Durchbruch im Detail..... 52
Abbildung 4.4 - Druckverlauf Zyklus Versuch 1..... 55
Abbildung 4.5 - Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 1 55
Abbildung 4.6 - Druckverlauf Zyklus Versuch 2..... 56
Abbildung 4.7- Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 2 56
Abbildung 4.8 - Druckverlauf Zyklus Versuch 3..... 57
Abbildung 4.9- Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 3 57
Abbildung 4.10 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 1..... 58
Abbildung 4.11 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 2..... 59
Abbildung 4.12 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 3..... 59
Abbildung 4.13 - Vergleich der Zeiten bis zur Verunreinigung des Produktes mit Methan 60
Abbildung 4.14 - Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 1881 s
Adsorber 3 befindet sich im Schritt EQ1UP
und wird mit Gas aus Adsorber 1 (Schritt EQ2DN) auf Druck gebracht. 61
Abbildung 4.15- Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 2158 s
Adsorber 3 befindet sich im Schritt EQ2UP
und wird mit Gas aus Adsorber 4 (Schritt EQ1DN) auf Druck gebracht. 61

Abbildung 4.16- Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 2602 s
Adsorber 1 befindet sich im Schritt PG
und wird mit Gas aus Adsorber 4 (Schritt PPG) gespült 62
Abbildung 5.1 - Ausschnitt des Fließbildes mit Erweiterung durch Nadelventile 65
Abbildung 5.2 - Ausschnitt des Fließbildes mit alternativer Erweiterung durch Nadelventile
zum regulierten Druckausgleich und Druckaufbau 66
Abbildung 6.1 - Schaltplan der PSA 69
Abbildung 6.2 - Gaswege während Step 1 70
Abbildung 6.3 - Gaswege während Step 2 71
Abbildung 6.4 - Gaswege während Step 3 72
Abbildung 6.5 - Gaswege während Step 4 73
Abbildung 6.6 - Gaswege während Step 5 74
Abbildung 6.7 - Gaswege während Step 6 75
Abbildung 6.8 - Gaswege während Step 7 76
Abbildung 6.9 - Gaswege während Step 8 77
Abbildung 6.10 - Gaswege während Step 9 78
Abbildung 6.11 - Gaswege während Step 10 79
Abbildung 6.12 - Gaswege während Step 11 80
Abbildung 6.13 - Gaswege während Step 1 81
Abbildung 6.14 - Schaltbefehle für Schritt 1 89
Abbildung 6.15 - Schaltbefehle für Schritt 2 90
Abbildung 6.16 - Schaltbefehle für Schritt 3 91
Abbildung 6.17 - Schaltbefehle für Schritt 4 92
Abbildung 6.18 - Schaltbefehle für Schritt 5 93
Abbildung 6.19 - Schaltbefehle für Schritt 6 94
Abbildung 6.20 - Schaltbefehle für Schritt 7 95
Abbildung 6.21 - Schaltbefehle für Schritt 8 96
Abbildung 6.22 - Schaltbefehle für Schritt 9 97
Abbildung 6.23 - Schaltbefehle für Schritt 10 98
Abbildung 6.24 - Schaltbefehle für Schritt 11 99
Abbildung 6.25 - Schaltbefehle für Schritt 12 100
Abbildung 6.26 - grafische Benutzeroberfläche im Stop-Modus 101
Abbildung 6.27 - Fließbild der Gasmischstrecke mit nachgeschalteter Analyse 102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 - Volumenströme bei Betriebsbedingungen 30
Tabelle 3.2 - Erforderliche Rohrdurchmesser 30
Tabelle 3.3 - Füllgewicht und Schüttdichte in den Adsorbern 45
Tabelle 3.4 - Kapazität und Adsorptionszeit der einzelnen Adsorber 47
Tabelle 4.1 - theoretische Durchbruchszeiten bei 8 bar(g) 50
Tabelle 4.2 - Durchbruchszeiten der Versuche bei 8 bar 52
Tabelle 4.3 - Parameter der Versuche 53
Tabelle 4.4 - Zeit bis zur Verunreinigung des Produkts 60
Tabelle 6.1 - Ventilstellungen 68
Tabelle 6.2 - Variablen der Steuerung 82

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

AC	Activated Carbon (Aktivkohle)
AI	Analog Input (Analogeingang)
AO	Analog Output (Analogausgang)
CAD	Computer-aided design (rechnerunterstütztes Konstruieren)
CPU	Central Processing Unit (zentrale Verarbeitungseinheit)
DO	Digital Output (Digitalausgang)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
GHSV	Gas hourly space velocity (Raumgeschwindigkeit)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Ladder Diagram (Kontaktplan)
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
MTZ	mass transfer zone (Massentransferzone)
ÖVGW	Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach
PSA	Pressure Swing Adsorption (Druckwechseladsorption)
PV	Proportionalventil
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
ST	Structured Text (strukturierter Text)
TU Wien	Technische Universität Wien
VSA	Vacuum Swing Adsorption (Niederdruck-Druckwechseladsorption)
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption (Vakuum-Druckwechseladsorption)

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$b(T)\ bzw.\ b_{i-j,T}$	bar^{-1}	Langmuir-Faktor (i: Adsorptiv, j: Adsorbens, T: Temperatur)
C_n	$J * m^n$	Term für Teilchenparameter im Lennard-Jones-Potential
$c_{P,A}$	$J/(kg * K)$	Spezifische Wärmekapazität der Komponente A
γ	N/m	Grenzflächenspannung
d_n	$m\ bzw.\ mm$	Innendurchmesser
D_n	$m\ bzw.\ mm$	Außendurchmesser
DN	mm	Nenndurchmesser
Δp	bar	Druckdifferenz
ΔT	K	Temperaturdifferenz
E	J	Systemenergie bei Anziehung/Abstoßung
E_a	J	Aktivierungsenergie
E_B	J	Bindungsenergie
E_D	J	Aktivierungsenergie (Desorption Chemisorption)
E_{Diss}	J	Dissipationsenergie
E_p	J	Aktivierungsenergie (Desorption Physisorption)
ε	J	Potentialmulde im Lennard-Jones-Potential
$GHSV$	h^{-1}	Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity)
h_{Ads}	$J/kg\ \ bzw. J/mol$	Spezifische Adsorptionsenthalpie

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
h_B	J/kg	Spezifische Bindungsenthalpie
h_{min}	m	Mindesthöhe Adsorberbett
h_V	J/kg	Spezifische Verdampfungsenthalpie
k_1	$mol/(h*bar)$	Geschwindigkeitskonstante Adsorption (Langmuir)
k_2	$mol/(h*bar)$	Geschwindigkeitskonstante Desorption (Langmuir)
k_F	$bar^{-1/n}$	Freundlich-Konstante
k_H	$mol/(l*bar)$	Henry-Konstante
m_{Ads}	kg	Adsorbensmasse
$\dot{n}_A$	mol/h	Stoffstrom der Komponente A
$n_{ads,i-j}$, $n_{des,i-j}$	mol/kg	Gleichgewichtsbeladung bei Adsorptions- oder Desorptionsbedingungen (i: Adsorptiv, j: Adsorbens)
$n_{Diff,i-j}$	mol/kg	Differenzbeladung bei PSA (i: Adsorptiv, j: Adsorbens)
$n_{m,i-j,T}$	mol/kg	Monomolekulare Beladung (i: Adsorptiv, j: Adsorbens, T: Temperatur)
p_0	bar	Dampfdruck an ebener Oberfläche
$p_{0,r}$	bar	Dampfdruck an gekrümmter Oberfläche mit Radius r
p_A	bar	Partialdruck der Komponente A in der Gasphase
p_{Ad}	bar	Partialdruck im Adsorpt
p_{Ges}	bar	Gesamtdruck
π	N/m	Spreitungsdruck
ϕ	%	Relative Feuchte
q_n	$mmol/g$	Gleichgewichtsbeladung im Zustand n
q_{PSA}	$mmol/g$	Arbeitsbeladung einer PSA
r	m	Teilchenabstand im Lennard-Jones-Potential
r	m	Porenradius
R	$J/(mol*K)$	Universelle Gaskonstante
ρ_L	kg/m^3	Flüssigkeitsdichte
$\rho_{Schütt,j}$	kg/m^3	Schüttdichte des Adsorbens
σ	m	Nulldurchgang des Lennard-Jones-Potentials
T_n	K	Temperatur beim Vorgang n
t_{Ads}	$min\ bzw.\ s$	Adsorptionszeit
τ	$1/h$	Verweilzeit
θ	°	Benetzungswinkel
ν	-	Verhältnis des Geschwindigkeitskonstanten
v	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
$V(r)$	J	Wechselwirkungspotential nach Lennard-Jones
$V_{Ads}\ bzw.\ V_j$	m^3	Adsorbensvolumen
$\dot{V}_{Feed}$	Nl/h	Feedvolumenstrom
V_m	m^3/mol	Molares Volumen (Kelvin-Gleichung)
$V_{m,0}$	l/mol	Molares Volumen eines idealen Gases
w	mm	Wandstärke Adsorber
w_A	-	Massenanteil der Komponente A
$X(T)$	$mol/kg\ bzw.\ kg/kg$	Beladung
x_A	mol/mol	Stoffmengenanteil der Komponente A
X_m	mol/kg	Monomolekulare Bedeckung (Langmuir)
y_A	-	Volumenanteil der Komponente A
z_n	m	Teilchenabstand an der Stelle n

1. Einleitung und Motivation

In Zeiten von weltweiten Klimaschutzzielen durch das Kyoto-Protokoll und das Pariser Abkommen ist es wichtiger denn je, den Ausstoß von Treibhausgasen zu minimieren. Nach wie vor ist der Verkehrssektor aufgrund der weiten Verbreitung von erdölbasierten Kraftstoffen der zweitgrößte Emissionssektor von Kohlenstoffdioxid und damit eine massive Belastung für die Umwelt und das Klima (Umweltbundesamt GmbH 2018). Neben batteriebetriebenen Elektroautos bieten vor allem wasserstoffbetriebene Brennstoffzellenfahrzeuge eine attraktive Alternative zu den herkömmlichen Verbrennungsmotoren. Diese Fahrzeuge sind im Grunde ebenfalls Elektroautos, allerdings wird die benötigte elektrische Energie direkt im Fahrzeug von einer Brennstoffzelle durch eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Die dabei ebenfalls freiwerdende Reaktionswärme kann den Wärmebedarf eines Autos für die Heizung decken und als einzige Emission wird reines Wasser ausgestoßen. Im Falle einer nachhaltigen Produktion des Wasserstoffes durch Elektrolyse mit Strom aus Solar- und Windenergie im Rahmen von Power-to-Gas könnte ein Brennstoffzellenfahrzeug klimaneutral betrieben werden (Strategieplattform Power to Gas der Deutsche Energie-Agentur GmbH 2013).

Mit Stand vom 31. Jänner 2019 sind in Österreich 26 PKWs mit Brennstoffzellenantrieb zugelassen (Statistik Austria, zuletzt geprüft am 26.02.2019), wobei nur an fünf Orten auch Wasserstoff getankt werden kann. Obwohl Wasserstoff ein großes Potential als Energieträger und Energiespeicher bietet, ist dessen Verfügbarkeit an Tankstellen derzeit einer der größten Nachteile für die Durchsetzung des bereits im 19. Jahrhundert entwickelten Antriebskonzeptes (Grove 1839; Schönbein 1839). Die Reichweiten aktueller Brennstoffzellenfahrzeuge sind vergleichbar mit denen herkömmlicher Benzin- und Dieselautos bei ebenfalls vergleichbaren streckenbezogenen Treibstoffkosten. Während Elektroautos zwar im Betrieb gleichermaßen emissionsfrei unterwegs sind, dauert bei diesen der Ladevorgang wesentlich länger als der Betankungsvorgang eines Wasserstofftanks oder herkömmlichen Kraftstofftanks.

In manchen Fällen wird der Wasserstoff direkt an der Tankstelle erzeugt, meist jedoch aufwändig mittels LKW in Flaschenbündeln angeliefert. Um die Probleme bei der Handhabung der Gasflaschen und der allgemeinen Verfügbarkeit zu umgehen, kann Wasserstoff je nach örtlichen Richtlinien auch zu einem gewissen Prozentsatz im Erdgasnetz mitgeführt werden. Während in Österreich nach der ÖVGW-Richtlinie 31 bis zu $4\,Vol.-\%$ Wasserstoff im Erdgasnetz erlaubt werden (ÖVGW 2001), sind in Deutschland $5\,Vol.-\%$ erlaubt (DVGW 2013), jedoch technische deutlich höhere Konzentrationen von über $10\,Vol.-\%$ möglich (Müller-Syring et. al. 2013). Der Transport von Wasserstoff im Erdgasnetz erlaubt nicht nur eine flächendeckende Verfügbarkeit, sondern auch nahezu verlustfreien und äußerst energieeffizienten Transport. Gleichzeitig ergibt sich ein enormes Speicherpotential, da elektrische Energie zurzeit nur in relativ geringen Mengen effizient gespeichert werden kann, jedoch durch die Einspeisung von Wasserstoff aus Power-to-Gas eine Speicherung durch Wasserstoff als Sekundärenergieträger ermöglicht wird (Hüttenrauch und Müller-Syring 2010).

Ein Konzept zur Extrahierung des Wasserstoffes in Brennstoffzellenqualität von mindestens $99{,}97\ Vol.-\%$ Reinheit (gemäß ISO 14687-2:2012) aus dem Erdgasnetz wurde an der TU Wien im Rahmen des HylyPure®-Prozesses entwickelt (Liemberger 2018). Dieser Prozess sieht eine mehrstufige Kombination von Membrantrennverfahren und Adsorption zur Aufkonzentrierung des Wasserstoffes (H_2) auf die geforderte Qualität vor. Nach einer Anreicherung mittels Membrantrennung auf ca. $30\ Vol.-\%$ H_2 soll die vollständige Trennung des Konzentrats durch eine Druckwechseladsorption erfolgen.

Ein stark vereinfachtes Schema der beiden Grundoperationen ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Hier dient das Permeat des Membranschrittes als Feed für die nachgeschaltete Druckwechseladsorption, welche als Produkt reinen Wasserstoff liefern soll. Das Offgas aus dem Adsorptionsschritt, bei dem es sich um Erdgas mit geringen Anteilen von Wasserstoff handelt, wird dabei wieder in das Erdgasnetz zurückgespeist.

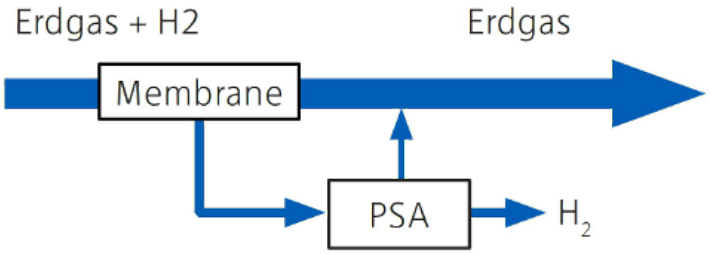


Abbildung 1.1 - Konzept des HylyPure®-Prozesses (ICEBE TU Wien, zuletzt geprüft am 27.02.2019)

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Auslegung, der Aufbau und die Optimierung einer entsprechenden Versuchsanlage zur Druckwechseladsorption (PSA) im Labormaßstab (Grove 1839) unter den Rahmenbedingungen des HylyPure®-Prozesses für ein idealisiertes Gemisch aus Methan und Wasserstoff. Basierend auf der Vorgabe der wesentlichen Parameter nach Liemberger (2018) in Form des zu verarbeitenden Feedgas-Stromes von $250\ \frac{Nl}{h}$, einer Raumgeschwindigkeit von $109\ h^{-1}$, einer Zyklusdauer von $16\ min$ und einem Betriebsdruck von bis zu $90\ bar$ sollte das zugrundeliegende Prozessdesign, die Dimensionierung der Anlagenteile, die Detailplanung der Anlage, der Aufbau und die Steuerung mittels speicherprogrammierbarer Steuerung (SPS) inklusive einer Visualisierung zur Bedienung per PC realisiert werden, sowie nach Inbetriebnahme die Funktion der Anlage mittels Versuchen nachgewiesen werden und eine Optimierung der Betriebsparameter vorgenommen werden. Bei der Planung der Anlage und Realisierung der Steuerung sollte zusätzlich auf eine hohe Flexibilität der Anlage im Hinblick auf die Austauschbarkeit von Komponenten und deren Einsetzbarkeit für alternative Trennaufgaben sowie entsprechende Anpassung der Parameter geachtet werden.

Der Nachweis der Funktion sollte durch Aufnahme von Durchbruchskurven und umfangreiche Analyse von Gaszusammensetzungen an prozessrelevanten Messstellen mittels Massenspektroskopie im laufenden Betrieb erfolgen. Da aktuell kaum zuverlässige Simulationsmodelle für derartige Druckwechseladsorptionsprozesse existieren, sollte die fertige Anlage als letztes Glied einer vollständigen Versuchsanlage für den HylyPure®-Prozess dienen und in weiterer Folge eine Grundlage zur Entwicklung von Simulationsmodellen darstellen.

2. Theoretische Grundlagen

Als Adsorption wird im Allgemeinen eine exotherm ablaufende Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus einer fluiden (gasförmigen oder flüssigen) Phase an der Oberfläche eines Festkörpers bezeichnet. In den weiteren Betrachtungen werden die Atome bzw. Moleküle allgemein als Fluidteilchen angesehen. Je nach Art der Bindung wird in physikalische und chemische Adsorption bzw. Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption kommt es aufgrund von schwachen Wechselwirkungen zu einer Anhaftung der Teilchen und Abgabe von entsprechend niedrigen Adsorptionswärmen, während bei der Chemisorption eine wesentlich stärkere chemische Bindung dafür verantwortlich ist, welche auch entsprechend höhere Adsorptionswärmen ergibt. Während die Chemisorption aufgrund der chemischen Reaktion in den meisten Fällen technisch und wirtschaftlich nicht reversibel ist, ist bei der Physisorption eine nahezu verlustfreie erneute Abgabe des adsorbierten Stoffes möglich. Die Umkehrung bzw. Abgabe wird allgemein als Desorption bezeichnet.

2.1 Begriffsbestimmung

Die üblicherweise verwendeten Begriffe sind analog zu Bathen und Breitbach (2001) zusammengefasst und in der nachfolgenden Abbildung 2.1 dargestellt.

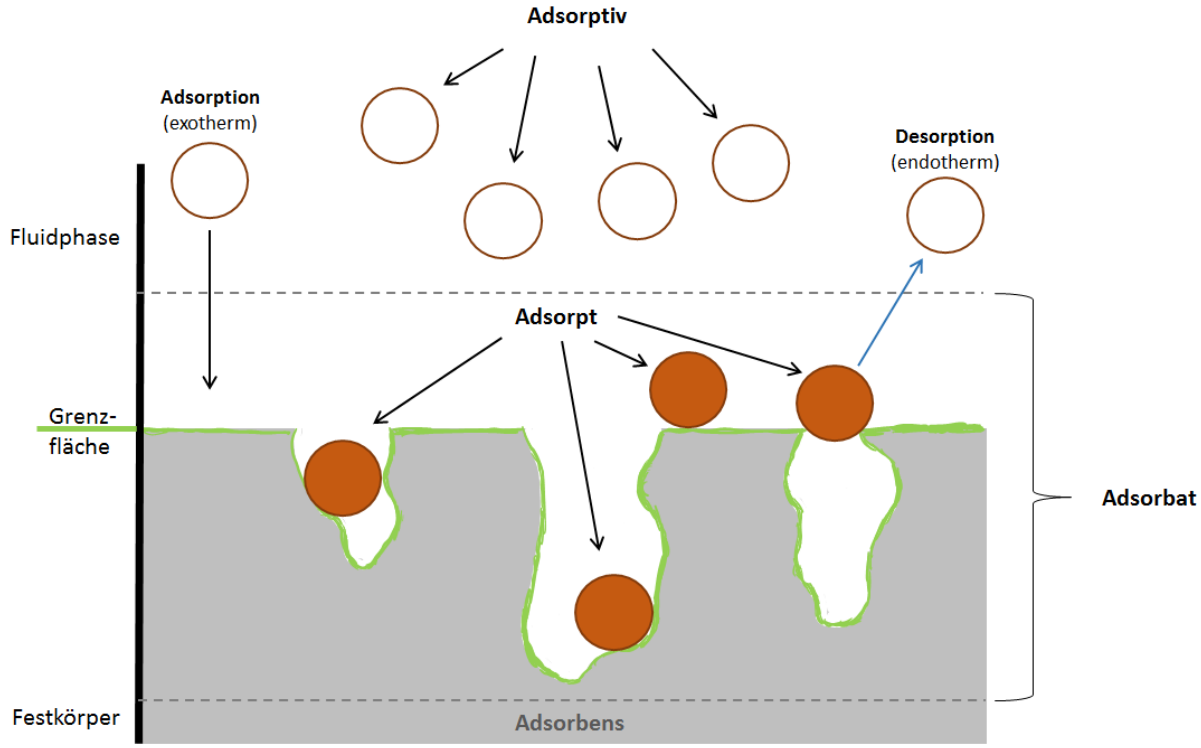


Abbildung 2.1 - Begriffe in der Adsorptionstechnik (Fraunhofer Umsicht, zuletzt geprüft am 09.11.2018)

Adsorption: Anlagerung von Teilchen aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff

Desorption: Entfernung adsorbierter Teilchen von einem Feststoff und Überführung in die freie fluide Phase (Umkehrung der Adsorption)

Adsorbens: Feststoff, der die zu adsorbierenden Teilchen bindet

Adsorptiv: zu adsorbierende Teilchen, die sich in der freien fluiden Phase befinden (nicht adsorbierte Teilchen)

Adsorpt: Teilchen, die an das Adsorbens gebunden sind (adsorbierte Teilchen)

Adsorbat: Komplex aus Adsorpt und Adsorbens

Für die vorliegende Arbeit sind außerdem die nachfolgenden Begriffe von großer Wichtigkeit:

PSA: Pressure Swing Adsorption (Druckwechseladsorption); ein meist zyklischer Adsorptionsprozess, in dem die Druckabhängigkeit von Adsorptionseigenschaften für einen Trennprozess genutzt wird

Isotherme: Beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen Adsorption und Desorption an einer Oberfläche bei konstanter Temperatur anhand der Beladung des Adsorbens in Abhängigkeit vom Partialdruck des Adsorptivs (siehe Abbildung 2.8)

Durchbruchskurve: Beschreibt den zeitlichen Konzentrationsverlauf der betrachteten Komponente am Ausgang des Adsorbers und charakterisiert damit dessen Kapazität bzw. zeitliches Verhalten (siehe Abbildung 2.2). Während anfangs die beobachtete Komponente noch adsorbiert wird, steigt nach Beladung die Konzentration und die Komponente „bricht durch“. Die Durchbruchszeit t_D kennzeichnet den Beginn des Durchbruches und t_S die Sättigungszeit bis zur vollständigen Sättigung des Ausgangsstroms

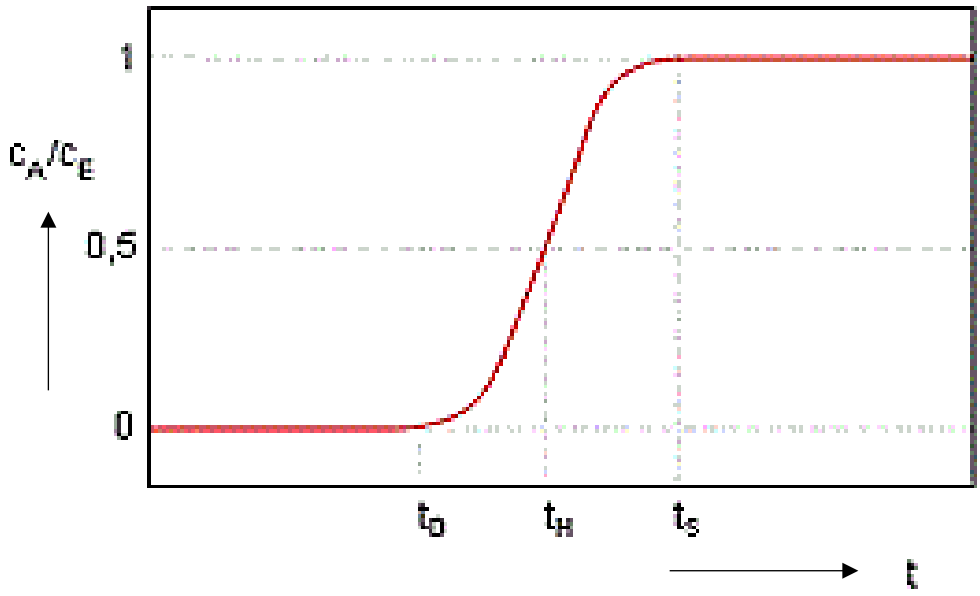


Abbildung 2.2 - Beispiel einer Durchbruchskurve (Chemgapedia, zuletzt geprüft am 13.02.2019)

Massentransferzone: Wird die örtliche Konzentration oder Beladung über der Adsorberlänge aufgetragen, ergibt sich ein Verlauf gemäß Abbildung 2.3. In diesem wird der Bereich mit dem Gradienten als Massentransferzone (MTZ) oder Massenübergangszone bezeichnet. Dieser Bereich „wandert" im Verlauf der Adsorption durch den Adsorber und die Anlagerungsprozesse finden ausschließlich in dieser relativ kurzen Zone statt, deren Steilheit vor allem vom Isothermentyp und der Kinetik bestimmt wird

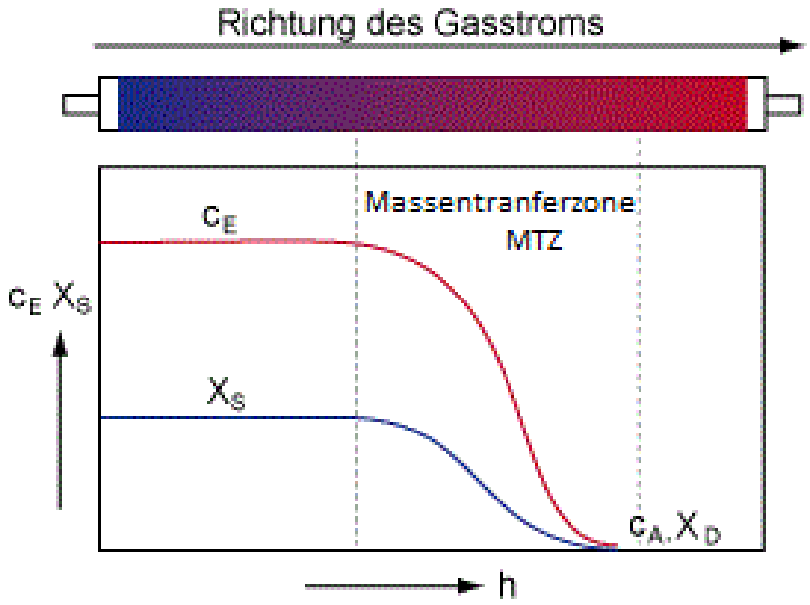


Abbildung 2.3 - Beladungsdiagramm mit MTZ (Chemgapedia, zuletzt geprüft am 13.02.2019)

2.2 Adsorbentien

Adsorbentien sind poröse Stoffe mit großen spezifischen Oberflächen, an deren aktiven Zentren freie Bindungen zur Adsorption von Adsorptivteilchen zur Verfügung stehen (Sattler 2001). Die Selektivität des jeweiligen Stoffes wird von drei Effekten bestimmt: dem Gleichgewichtseffekt, dem sterischen Effekt und dem kinetischen Effekt.

Beim Gleichgewichtseffekt wird eine Komponente des Adsorptivs aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften stärker an das Adsorbens gebunden als andere.

Der sterische Effekt ist mit einem Siebeffekt vergleichbar: Es können nur jene Teilchen in die Mikroporen des Adsorbens gelangen, deren Teilchengröße unter dem Porendurchmesser liegt. Dort werden diese adsorbiert und die freie fluide Phase mit den größeren Teilchen angereichert.

Aufgrund der Abhängigkeit von der Teilchengröße liefert der kinetische Effekt ein ähnliches Ergebnis – hier gelangen Teilchen mit einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit schneller in das Porensystem. Da die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Teilchengröße ist, wird oft vom sterisch-kinetischen Effekt gesprochen. (Bathen und Breitbach 2001)

Die Auswahl des richtigen Adsorbens und damit dessen Eigenschaften hinsichtlich Selektivität, Beladungskapazität und Porosität sind maßgebend für den gewünschten Trennprozess. Aus den Anforderungen bzgl. Wirtschaftlichkeit, Betriebssicherheit und Umweltfreundlichkeit ergeben sich die folgenden Gesichtspunkte zur Auswahl des geeigneten Adsorbens (Sattler 2001, S. 401) :

- *Hohe Zusatzbeladung an Adsorpt auch bei niedriger Adsorptivkonzentration in der Gas- bzw. Flüssigphase (Zusatzbeladung ist die Beladung des Adsorbens an Adsorpt nach erfolgter Adsorption minus der Restadsorptbeladung nach beendeter Desorption)*
- *hohe Nutzkapazität*
- *hohe Selektivität für bestimmte Adsorptive*
- *günstige Desorptionseigenschaften, gute Regenerierbarkeit, geringe Restbeladung*
- *große Adsorptionsgeschwindigkeit, kurze Adsorptions- bzw. Massenübergangszone MTZ (mass transfer zone)*
- *hohe Wärme- und Dampfstabilität*
- *gute chemische Beständigkeit, geringe Entflammbarkeit*
- *hohe Abriebsfestigkeit*
- *geringer spezifischer Schüttungsdruckverlust*
- *geringer Preis*

Aufgrund ihrer Eigenschaften haben sich vor allem die folgenden Stoffe in der Praxis bewährt (vgl. Bathen und Breitbach 2001; Kast 1988; Sattler 2001):

- Aktivkohle, Aktivkoks
- Kohlenstoffmolekularsieb (carbon molecular sieve = CMS)
- Kieselgel
- Zeolithe
- Aluminiumoxid
- Tonmineralien
- Adsorberpolymere und -harze

2.3 Detaillierte Beschreibung relevanter technischer Adsorbentien

Prinzipiell können fast alle mikroporösen Stoffe als Adsorbentien zur Gasreinigung oder Gastrennung verwendet werden, solange sie eine ausreichend große spezifische Oberfläche aufweisen. Diese sollte mindestens bei $5\ m^2\ pro\ Gramm$ liegen, jedoch erreichen industrielle Produkte bis zu $20.000\ \frac{m^2}{g}$ (Rouquerol et al. 1999). Die wichtigsten Kenngrößen dabei sind die Porosität, die mittlere Porengröße sowie die Porengrößenverteilung. Vor allem von wirtschaftlichem Interesse sind zudem die Schüttungsdichte, Abriebfestigkeit und Druckfestigkeit. Die chemischen Eigenschaften eines Adsorbens spielen im Allgemeinen für

einen effektiven Trennprozess eine untergeordnete Rolle gegenüber den genannten physikalischen Eigenschaften.

Auf die für den vorliegenden Anwendungsfall relevantesten Adsorbentien soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.3.1 Aktivkohle und -koks

Aktivkohle ist ein poröses, kohlenstoffhaltiges Produkt $(> 95\ \%\ C)$ mit größtenteils graphitischer Struktur ohne einheitlicher Raumordnung, aber auch amorphen Bereichen mit einer inneren Oberfläche von ca. $400 - 1800\ \frac{m^2}{g}$ und einem Porenvolumen von mindestens $0{,}2\ \frac{cm^3}{g}$, meist aber ca. $0{,}7 - 1{,}5\ \frac{cm^3}{g}$. Aktivkoks ist dagegen ein Zwischenprodukt des Herstellungsprozesses von Aktivkohle mit deutlich kompakteren Eigenschaften hinsichtlich Porenvolumen $\left(< 0{,}25\ \frac{cm^3}{g}\right)$ und spezifischer Oberfläche $\left(< 400\ \frac{m^2}{g}\right)$. Die Porengrößen liegen dabei im Bereich von etwa $4\ \text{Å}$ bis $500\ \text{Å}$ und darüber hinaus (Bathen und Breitbach 2001; Rouquerol et al. 1999).

Als Rohstoffe zur Herstellung von Aktivkohle bzw. Aktivkoks dienen eine Vielfalt von kohlenstoffreichen Substanzen, wie z.B. (Kokos-)Nussschalen, Knochen, Holz, Torf, Holzkohle, Steinkohle oder Petrolkoks.

Meist wird in granulare, pulverförmige und pelletförmige Aktivkohle unterschieden. Entsprechend dem gewünschten Produkt sind verschiedene Vorbereitungsschritte bzw. eine Pellettierung notwendig, bevor das Material einem thermischen Karbonisierungsprozess unterzogen wird und abschließend bei hohen Temperaturen mit Dampf oder Kohlenstoffdioxid aktiviert wird. Bei der Aktivierung kommt es bei ca. $800 - 1000\ °C$ zu einer Teilvergasung des Kohlenstoffes und einer erheblichen Vergrößerung der inneren Oberfläche. (Kast 1988)

Das entstehende Produkt weist meist eine weit gestreute Porengrößenverteilung auf und ist im Vergleich zu anderen Adsorbentien empfindlich gegenüber Abrieb und mechanischer Belastung.

Je nach adsorbierter Substanz kann unter Umständen bei normalen Bedingungen nicht wieder vollständig desorbiert werden und es wird eine Regeneration notwendig. Mittels thermogravimetrischen Untersuchungen wird die akkumulierte Restbeladung ermittelt und bei Bedarf entweder thermisch regeneriert (ca. $500\ °C$) oder reaktiviert (ca. $800°C$) (Bathen und Breitbach 2001).

2.3.2 Kohlenstoffmolekularsiebe

Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS) weisen im Gegensatz zu Aktivkohle eine bimodale Porengrößenverteilung auf, wodurch sie vor allem zur gezielten Trennung eines binären Gemisches hervorragend geeignet sind. Sie stellen eine Weiterverarbeitung der bereits aktivierten Aktivkohle dar und entstehen durch Ablagerung von zusätzlichem Kohlenstoff an den Öffnungen der bestehenden Mikroporen und Porenwänden. Dabei entstehen sehr gleichmäßige

und in der Größe von den Prozessbedingungen abhängige Mikroporen, deren Abmessungen für den selektiven Trenneffekt entscheidend sind. Sind die Porengrößen kleiner als der kritische Moleküldurchmesser eines Adsorptivs, können dessen Moleküle nicht durch die Poren diffundieren und es kommt entsprechend zu einer relativen Anreicherung in der freien fluiden Phase.

Im Vergleich zur Aktivkohle und –koks steht aufgrund der geringeren Porosität bzw. dem geringeren Porenvolumen $\left(0{,}2 - 0{,}6\ \frac{cm^3}{g}\right)$ und der kleineren inneren Oberfläche $\left(100 - 1500\ \frac{m^2}{g}\right)$ eine deutlich verminderte Beladungskapazität zur Verfügung (Bathen und Breitbach 2001), jedoch bei besserem Verhalten hinsichtlich mechanischer Belastung und Abrieb.

2.3.3 Zeolithe

Zeolithe fallen in die Kategorie der oxidischen Adsorbentien und sind kristalline Alumosilikate mit austauschbaren Alkali- oder Erdalkalikationen, deren Mikroporosität durch das jeweilige Kristallgitter genau definiert sind (siehe Abbildung 2.4). Als primäre Bausteine der Gitterstruktur dienen Tetraeder aus SiO_4 und AlO_4, welche jeweils ein Sauerstoffatom mit jedem benachbarten Tetraeder teilen. Aus den Primärbausteinen werden sekundäre Polyedereinheiten wie z.B. Würfel, hexagonale Prismen oder Oktaeder gebildet (Ruthven 1984). Die endgültige Zeolithstruktur besteht aus Baugruppen dieser Sekundäreinheiten zu gleichmäßigen dreidimensionalen Kristallgittern. Durch den Austausch der frei beweglichen Metallkationen (z.B. Natrium, Kalium, Calcium) kann der exakte Porendurchmesser entsprechend der Anforderungen eingestellt werden. Aufgrund ihres anorganischen Aufbaus sind Zeolithe besonders temperaturbeständig und können zur Regeneration thermisch freigebrannt werden. Bei einem Porenvolumen von $0{,}2 - 0{,}7\ \frac{cm^3}{g}$ und einer inneren Oberfläche von $350 - 1100\ \frac{m^2}{g}$ (Bathen und Breitbach 2001) finden sie aufgrund ihres vergleichsweise hohen Preises vor allem in Spezialanwendungen für gezielte Trennaufgaben Verwendung.

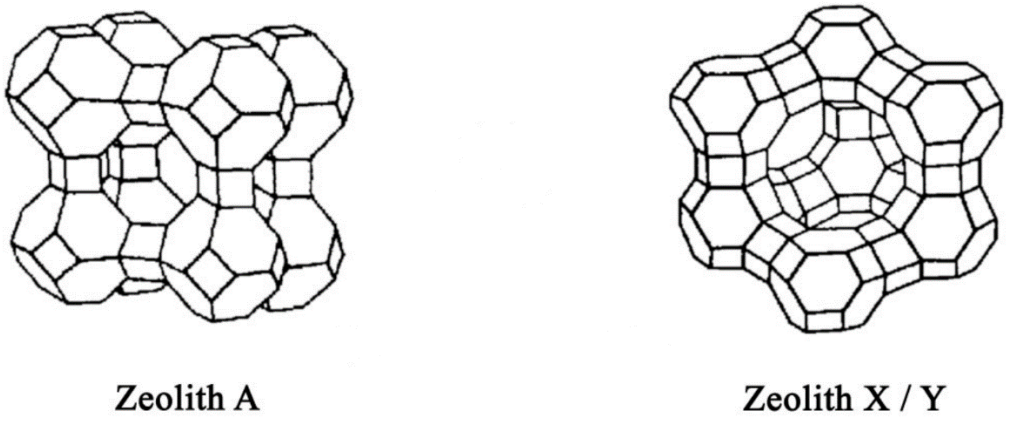


Abbildung 2.4 - Struktur von verschiedenen Zeolithen (Carolin Thiel 2005)

2.4 Adsorptionsvorgang

In einem Adsorptionsprozess treten eine Reihe von Stoff- und Wärmetransportvorgängen auf, welche auf Konvektion, Wärmeleitung oder molekularer Diffusion beruhen können und meist miteinander gekoppelt sind.

2.4.1 Adsorptionsschritte

Die ablaufenden Vorgänge können modellhaft anhand der folgenden Teilschritte gegliedert werden (Bathen und Breitbach 2001) und sind zur Veranschaulichung in Abbildung 2.5 dargestellt:

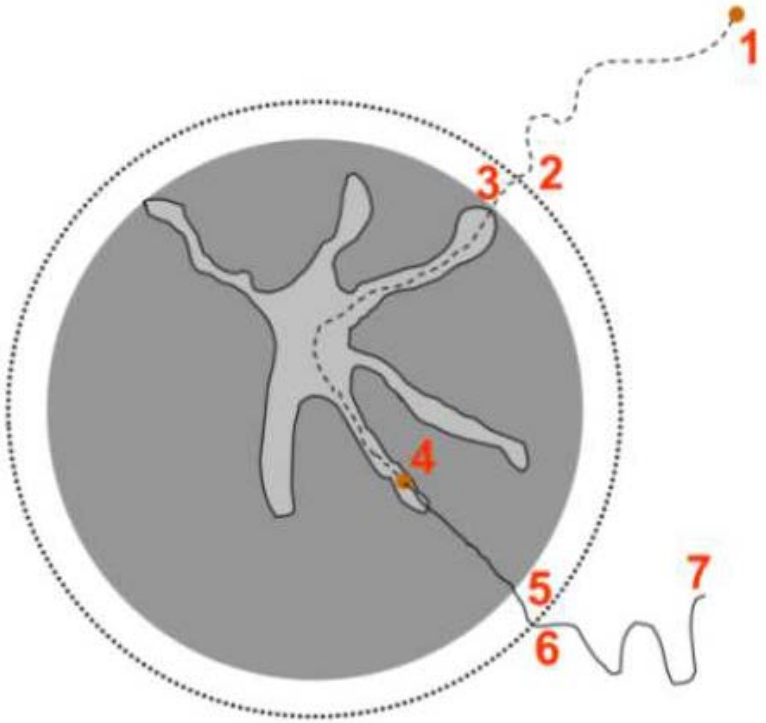


Abbildung 2.5 – Teilschritte der Adsorption (Bathen und Breitbach 2001)

- Stofftransport in die Grenzschicht (**1 ⟶ 2**)
  Ein Adsorptivmolekül gelangt durch konvektive und diffusive Transportmechanismen an eine das Adsorbenskorn umgebende, modellhafte Grenzschicht
- Stofftransport durch die laminare Grenzschicht (**2 ⟶ 3**)
  Aufgrund von Diffusion wird das Molekül durch die Grenzschicht an die Oberfläche transportiert. Dabei wird vereinfachend ein linearer Konzentrationsgradient in der Grenzschicht angenommen
- Stofftransport in die Poren (**3 ⟶ 4**)
  Durch komplexe und zum Teil parallel oder aufeinanderfolgend ablaufende Diffusionsmechanismen kommt es zu einem Stofftransport in den Poren
- Adsorption (**4**)
  Der eigentliche Adsorptionsschritt in Form einer exothermen Anlagerung des

Adsorptivs an die innere Oberfläche des Adsorbenskorns wird als unendlich schnell angenommen. Dadurch kann dieser Schritt für die Kinetik vernachlässigt werden und die Diffusion bleibt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Wird dieser Vorgang als Gleichgewichtsreaktion interpretiert, so kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:

$$Adsorptiv + Adsorbens \leftrightarrow Adsorbat + Adsorptionswärme$$

- Energietransport im Adsorbens (**4 ⟶ 5**)
  Die freiwerdende Adsorptionswärme wird vorwiegend durch Wärmeleitung an die Adsorbensoberfläche transportiert. Aufgrund der porösen Struktur der Adsorbentien und der gasgefüllten Poren verhalten sich diese nahezu wie Dämmstoffe und behindern diesen Prozess
- Energietransport durch die laminare Grenzschicht (**5 ⟶ 6**)
  Analog zum Stofftransport in der Grenzschicht (2 → 3) wird hier ein linearer Temperaturgradient für den Wärmetransport angenommen
- Energietransport in der fluiden Bulk-Phase (**6 ⟶ 7**)
  Auch hier herrscht eine Analogie zum Stofftransport in der freien Phase (1 ⟶ 2) indem die freigewordene Energie durch Konvektion und Wärmeleitung abtransportiert wird

2.4.2 Wirkende Kräfte

Die Kräfte, welche bei der Physisorption wirken, beinhalten sowohl schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Sinne der Van-der-Waals-Energie, als auch elektrostatische Kräfte im Sinne der Coulomb-Energie. Während die schwachen Wechselwirkungen der Van-der-Waals-Kräfte immer wirken, treten die stärkeren elektrostatischen Anziehungskräfte nur in jenen Fällen auf, in denen ein zeolithisches Adsorbens mit Ionenstruktur verwendet wird. Im Falle der Sorption von kleinen dipolaren Molekülen wie H_2O oder NH_3 an einem Zeolithen kann es zu ungewöhnlich hohen Adsorptionswärmen durch den elektrostatischen Anteil kommen, wodurch der Anschein einer Chemisorption entsteht (Ruthven 1984).

Aufgrund der unterschiedlich starken Polarisierbarkeit von Molekülen kann die den positiv geladenen Kern umgebende negative Elektronenwolke relativ zu diesem verschoben sein. Werden zwei Moleküle oder ein Molekül und ein Festkörper einander angenähert, kommt es zu einer kleinen Verschiebung der Elektronenwolken und aufgrund der Ausbildung eines Dipols in beiden Teilen zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung gemäß der Van-der-Waals-Energie. Das Ausmaß dieser Energie ist für die Physisorption gemäß des Lennard-Jones-Potentials (Gleichung 2.1, auch Lennard-Jones-(n,6)-Potential genannt) in der nachfolgenden Abbildung 2.6 über der Entfernung der Teilchen aufgetragen. Der Term C stellt darin den Einfluss von stoffspezifischen Konstanten und der Ionisierungsenergie dar und es gilt $C_n = 4 * \varepsilon * \sigma^n$, sowie $n > 6$, meist $n = 12$.

$$V(r) = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C}{r^6} \qquad (2.1)$$

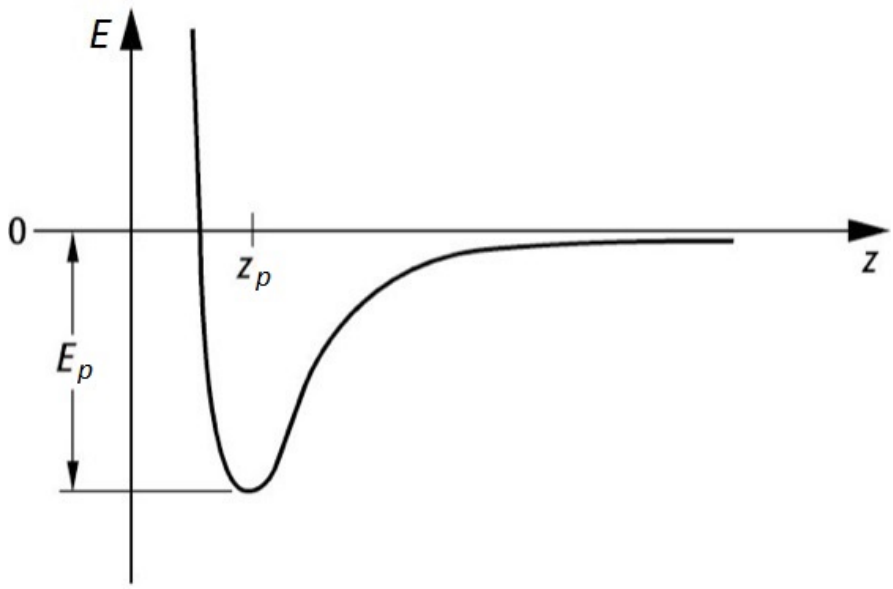


Abbildung 2.6 - Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Energie beim Nähern eines Teilchens an die Oberfläche des Adsorbens (Spektrum Wissenschaft, zuletzt geprüft am 17.11.2018)

Bei unendlichem Abstand zwischen Molekül und Oberfläche wird die Energie E im System gleich Null. Wird der Abstand sehr gering, nimmt nach dem zweiten Term der obigen Gleichung 2.1 die Systemenergie ab und es kommt zu einer Anziehung. Sinkt der Abstand noch weiter, überwiegen Abstoßungskräfte des ersten Terms und die Systemenergie nimmt wieder stark zu, wobei der Abstand $z = 0$ aufgrund der starren Anordnung der Festkörperatome nicht erreicht werden kann (Hauffe und Morrison 1974).

Für chemische Bindung und starke Wechselwirkungen muss ein Molekül erst eine Aktivierungsenergie überwinden, bevor die starken Bindungen zur Wirkung kommen. Einerseits muss diese Aktivierungsenergie für den Ablauf der Adsorption überwunden werden, andererseits hängt die gemessene Adsorptionsenergie von ihr ab.

Als Beispiel werden meist einfache zweiatomige Moleküle wie H_2 und O_2 genannt, die vor einer chemischen Adsorption aufgespalten werden müssen. Die dazu notwendige Energie muss in Form der Aktivierungsenergie zur Verfügung stehen. In Abbildung 2.7 entspricht die Kurve M jener in obenstehender Abbildung 2.6, also der Energie bei Annäherung eines Moleküls an die Adsorbensoberfläche mit einem Minimum beim Abstand z_p. Kurve A hingegen stellt die Systemenergie bei Annäherung von zwei Atomen dar. Dementsprechend ist die Dissipationsenergie E_{Diss} jene Energie, die zur Spaltung eines Moleküls in seine zwei Atome noch in der Gasphase notwendig ist. Knapp vor der Oberfläche wird im Abstand z'' eine aus der Summe $E_{Diss} + E_B$ gebildete, relativ große Bindungsenergie beobachtet. Im Falle einer Spaltung des Moleküls und anschließender Adsorption der Atome beträgt die entsprechende Netto-Bindungsenergie je Molekül E_B (Hauffe und Morrison 1974).

Wie in Abbildung 2.7 erkennbar, ist die Aktivierungsenergie deutlich kleiner als die Dissoziationsenergie im Unendlichen E_{Diss}. Beim Abstand z' haben beide Anteile denselben Wert, weshalb die Systemenergie unabhängig davon ist, ob Moleküle oder Atome adsorbiert

werden sollen. Aus diesem Grund können während der Adsorption Moleküle gespalten werden und die einzelnen Atome eine chemische Adsorptionsbindung eingehen, für welche eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie E_a notwendig ist. Die für die Desorption benötigte Energie kann ebenfalls für die unterschiedlichen Fälle abgelesen werden: Während für physikalisch adsorbierte Teilchen nur die relativ kleine Energie E_p an der Stelle z_p (vgl. Abbildung 2.6 und Abbildung 2.7) notwendig ist, muss für die Desorption von chemisch adsorbierten Teilchen die deutlich größere Energie E_D aufgebracht werden.

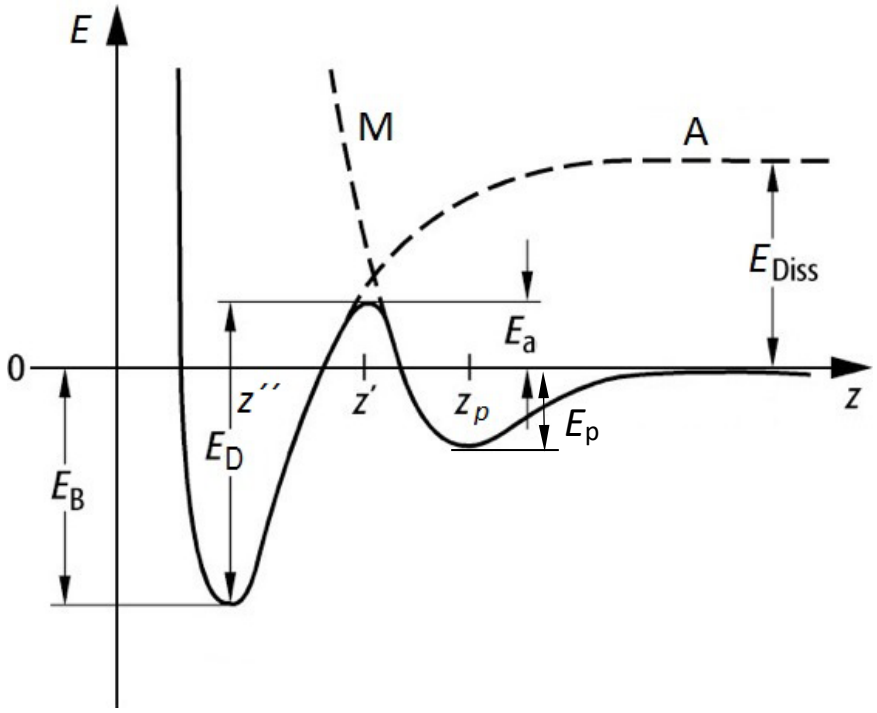


Abbildung 2.7 - Schematische Darstellung der Physisorption und Chemisorption eines Moleküls nach der Dissoziation (Spektrum Wissenschaft, zuletzt geprüft am 17.11.2018)

Nicht jeder Adsorptionsvorgang benötigt eine Aktivierungsenergie, in gewissen Sonderfällen wie der Van-der-Waals'schen Adsorption oder der Adsorption von Wasserstoffatomen ist keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Energie notwendig (Hauffe und Morrison 1974).

Für elektrostatische Bindungskräfte ist das Vorhandensein von Ionen im Adsorptiv, bzw. ein ionisches Adsorbens mit einem signifikanten elektrischen Feld nahe der Oberfläche notwendig. Die auftretenden Bindungsenergien werden verursacht durch Polarisation, Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen. Da meist keine Ionen in der Gasphase vorliegen, kann eine elektrostatische Bindung nur auftreten, wenn der elektrostatische Effekt des Adsorbens so stark ist, dass ein neutrales, adsorbierendes Molekül in zwei gegensätzlich geladene Ionen gespalten wird. Im Falle eines flüssigen Adsorptivs kann auch die elektrostatische Kraft in der Lösung so groß sein, dass die Solvathülle zerstört wird und die Ionen direkt adsorbiert werden können (Ruthven 1984; Hauffe und Morrison 1974).

2.5 Isothermen

Die Triebkraft eines Adsorptionsvorganges ergibt sich aus einem von außen aufgeprägtem Ungleichgewicht. Grundsätzlich strebt das System aus Gasphase und festem Adsorbens einem von der Temperatur und dem herrschenden Druck abhängigen dynamischen Gleichgewichtszustand zu, dessen Lage über die beiden genannten Parameter gesteuert werden kann. Zur Charakterisierung der Beladung des Adsorbens, also des adsorbierten Volumens wird die Abhängigkeit dieser vom Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase bei konstanter Temperatur bestimmt. Die dadurch gewonnen Isothermen gelten als empirische Modelle für spezielle Anwendungsfälle und können gemäß Abbildung 2.8 folgendermaßen eingeteilt werden:

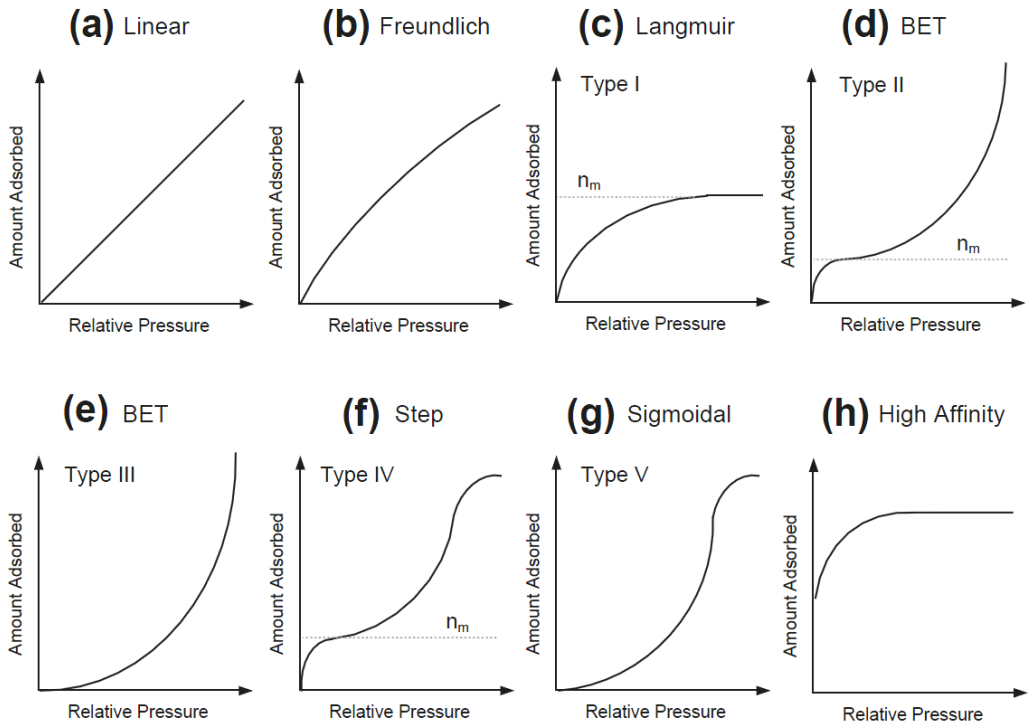


Abbildung 2.8 - Typen von Adsorptionsisothermen (Naderi 2015)

a) Die einfachste Form einer Isotherme wird durch den linearen Verlauf gemäß dem Henry-Gesetz beschrieben. Es beschreibt Abhängigkeit der Beladung X von einem „Henry-Konstante“ genannten Proportionalitätsfaktor k_H und dem Partialdruck des Adsorptivs p_A:

$$X\,(T) = k_H(T) * p_A \qquad (2.2)$$

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur unter der Annahme, dass die gesamte Oberfläche des Adsorbens energetisch gleichwertig ist und vollständig bedeckt werden kann, sowie keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten. Da die obige Isothermengleichung nicht thermodynamisch ableitbar ist und aufgrund der genannten Einschränkungen ist eine ausreichende Übereinstimmung mit den realen Verhältnissen nur bei sehr kleinen Konzentrationen gegeben (Bathen und Breitbach 2001).

b) Die empirische Isothermengleichung nach Freundlich mit der Freundlich-Kontante k_F und $\frac{1}{n} < 1$ enthält im Grenzfall von $n = 1$ die obengenannte Henry-Gleichung und berücksichtigt, dass mit steigender Beladung immer weniger Adsorbat gebildet werden.

$$X\,(T) = \; k_F(T) * p_A^{\frac{1}{n(T)}} \tag{2.3}$$

Sie gilt auch für Adsorbentien mit verschieden stark aktiven Zentren an der Adsorbensoberfläche, versagt jedoch bei kleinen Werten für die Beladung bzw. niedrigem Partialdruck $p_A \to 0$, da sie dann nicht in die Henry-Gleichung übergeht (Naderi 2015; Kast 1988).

Die Fälle c) bis g) der Abbildung 2.8 beschreiben die von der IUPAC definierten Isothermen der Typen I bis V, welche basierend auf den Erkenntnissen von Brunauer, Emmett, Teller 1938 später als BET-Isothermen folgendermaßen beschrieben wurden.

c) Die Isotherme nach Langmuir (auch als Type I bezeichnet) gilt unter gewissen Voraussetzungen als sehr gute Näherung, da sie zahlreiche experimentelle Werte ausreichend genau beschreibt und ihre Parameter leicht an die Messwerte angepasst werden können.

$$X\,(T) = \; X_m(T) * \frac{b(T) * p_A}{1 + b(T) * p_A} \tag{2.4}$$

Die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung beschränkt sich analog der Henry-Gleichung ausschließlich auf Systeme mit energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen ohne Wechselwirkung zwischen den Adsorptmolekülen, in denen nur eine monomolekulare Bedeckung auftritt. Darin stellt X_m die maximal mögliche Beladung, also jene bei monomolekularer Bedeckung dar und $b(T)$ eine Konstante, welche die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Adsorption, bzw. k_2 für die Desorption, sowie den hypothetischen Partialdruck des Adsorptivs im Adsorpt p_{Ad}, und die Adsorptionsenthalpie h_{Ads} enthält. Die Kurve nähert sich dabei dem Grenzwert für die monomolekulare Bedeckung n_m an. (Kast 1988)

Da die obengenannte Langmuir-Gleichung nur für monomolekulare Bedeckung gilt, kann damit der real übliche Fall von mehreren Schichten nicht ausreichend beschrieben werden. Brunauer, Emmet und Teller konnten 1938 eine Gleichung aufstellen, in welcher auch höheren Schichten Rechnung getragen wird. Sie beruht auf der Annahme, dass während der monomolekularen Bedeckung bereits die gesamte Adsorptionsenthalpie h_{Ad} frei wird und bei allen weiteren Schichten nur mehr die Verdampfungsenthalpie h_V aufgrund der auftretenden Kondensation auftritt.

Die drei Fälle von monomolekularer Bedeckung, Mehrschichtbedeckung und Kapillarkondensation sind in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.



Abbildung 2.9 - Schematische Darstellung v.l.n.r.: monomolekulare Bedeckung, mehrschichtige Bedeckung, Kapillarkondensation

Die nachfolgende Gleichung (2.4) beschreibt die Adsorption in *N* möglichen Schichten.

$$\frac{X_{Gl}(T)}{X_m(T)} = \frac{b(T)\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)}{1-\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)} * \frac{1-(N+1)*\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)^N + N*\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)^{N+1}}{1+(b(T)-1)*\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right) - b(T)*\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)^{N+1}} \qquad (2.5)$$

Diese geht für den Grenzfall $N = 1$ in die Langmuir-Gleichung über und wird für den Grenzübergang $N \to \infty$ zur BET-Gleichung (2.6) nach Brunauer, Emmett, Teller (1938):

$$X_{Gl}(T) = X_m(T) * \frac{\frac{p_A}{p_{Ges}}}{1-\frac{p_A}{p_{Ges}}} * \frac{b(T)}{1+(b(T)-1)*\left(\frac{p_A}{p_{Ges}}\right)} \qquad (2.6)$$

mit $b(T) = \nu * e^{\frac{h_B}{R*T}}$ als Maß für die Bindungsenthalpie. Sie gilt jedoch nicht mehr bei Füllung der Poren durch Kapillarkondensation, kann aber auf einen nahtlosen Übergang dahingehend erweitert werden. (Kast 1988)

d) BET-Isothermen nach Typ II können mit der BET-Gleichung dargestellt werden und beschreiben die reversible Mehrschicht-Physisorption an nicht-porösen oder makroporösen Adsorbentien mit Bildung einer Monolage und anschließendem starkem Beladungsanstieg, sobald diese gefüllt ist.

e) Typ III tritt auf, wenn die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen eine Größenordnung ähnlich der Kondensationswärme erreichen. Aus diesem Grund muss für eine zufriedenstellende Adsorption erst ein relativ hoher Partialdruck erreicht werden, dann wird jedoch sehr schnell adsorbiert.

f) Typ IV besitzt analog zu Typ II einen Knick bei beginnender Mehrschichtigkeit der Beladung, berücksichtigt dabei jedoch eine Grenzbeladung bei durch Kapillarkondensation vollständig gefüllten Poren und tritt vor allem bei mesoporösen und anorganischen Adsorbentien auf. (Naderi 2015)

g) Isothermen vom Typ V weisen anfänglich einen ähnlichen Verlauf zu Typ III auf, und berücksichtigen ebenfalls einen durch Kapillarkondensation auftretenden Grenzwert.

h) Isothermen für hohe Affinitäten sind typisch für sehr starke Adsorptions-Wechselwirkungen bei geringen Adsorbatkonzentrationen.

2.6 Weitere Einflüsse

2.6.1 Kapillarkondensation

In Physisorptionsprozessen tritt bei Überschreiten der monomolekularen Bedeckung oft als Überlagerung zur eigentlichen Adsorption ein Kondensationseffekt in den bereits gefüllten Poren auf, wodurch es zu einem fast senkrechten Anstieg der Isothermen kommt (z.B. Typ II). Grund dafür ist eine Dampfdruckabsenkung in Abhängigkeit vom Porenradius r und des Benetzungswinkels θ gemäß der Kelvin-Gleichung:

$$\phi = \frac{p}{p_0} = e^{\left(\frac{-2*\gamma*V_m*\cos\theta}{r*R*T}\right)} \qquad (2.7)$$

Die relative Feuchte $\phi = \frac{p}{p_0}$ als Maß für das Ausmaß der Kapillarkondensation steigt also mit sinkendem Porenradius aufgrund der zunehmenden kapillaren Zugkräfte am Flüssigkeitsmeniskus. (Ruthven 1984)

2.6.2 Hysterese zwischen Adsorption und Desorption

Adsorptionsisothermen vom Typ IV und Typ V gemäß (f) und (g) in Abbildung 2.8 weisen eine Hysterese zwischen Adsorption und Desorption auf. Der Grund dafür liegt in zwei verschiedenen Effekten welche jedoch nur im Falle der unter Abschnitt 2.6.1 beschriebenen Kapillarkondensation auftreten. Eine exemplarische Hysterese ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

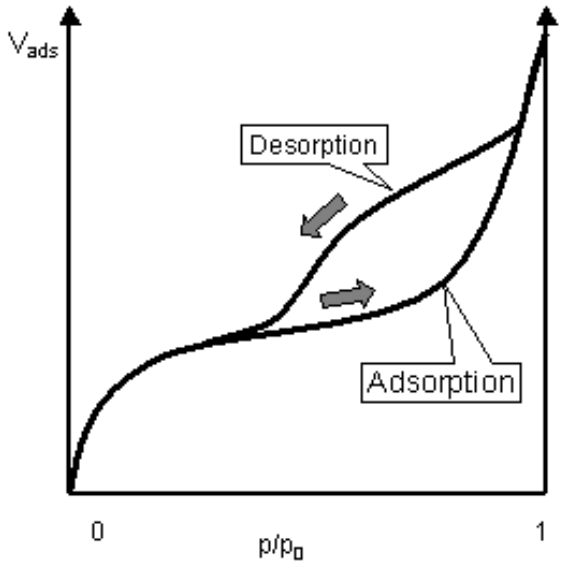


Abbildung 2.10 - Hysterese zwischen Adsorption und Desorption (Chemgapedia, zuletzt geprüft am 10.12.2018)

Die Flaschenhalstheorie beruht auf der Annahme von groben Poren („Flaschenbäuchen“) im System, die aber nur durch kleinere Kapillaren („Flaschenhälse“) zugänglich sind. Werden diese während der Adsorption durch Kapillarkondensation gefüllt, kann das eingeschlossene Adsorbat erst entweichen, wenn der Dampfdruck weit genug gesunken ist, um die Kapillaren freizugeben.

Zusätzlich existiert eine Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Krümmung einer Flüssigkeitsoberfläche bei kleinen Radien. Die Gleichung von Gibbs-Thomson erklärt diesen Einfluss der Krümmung folgendermaßen:

$$\ln\frac{p_{0,r}}{p_0} = \frac{2 * \gamma}{R * T * \rho_L * r} \tag{2.8}$$

Darin bezeichnet p_0 den Dampfdruck an einer ebenen Oberfläche und $p_{0,r}$ selbigen an einer gekrümmten Oberfläche mit dem Radius r. Dabei hängt das Vorzeichen des Krümmungsradius von dessen Orientierung ab – ein positiver Wert bezeichnet eine konvexe Krümmung, negative Werte stellen eine konkave Krümmung dar. Da bei der Desorption von einem Randwinkel von 0° ausgegangen wird (siehe Abbildung 2.11), ist der Krümmungsradius entsprechend kleiner und somit der Dampfdruck größer. (Kast 1988)

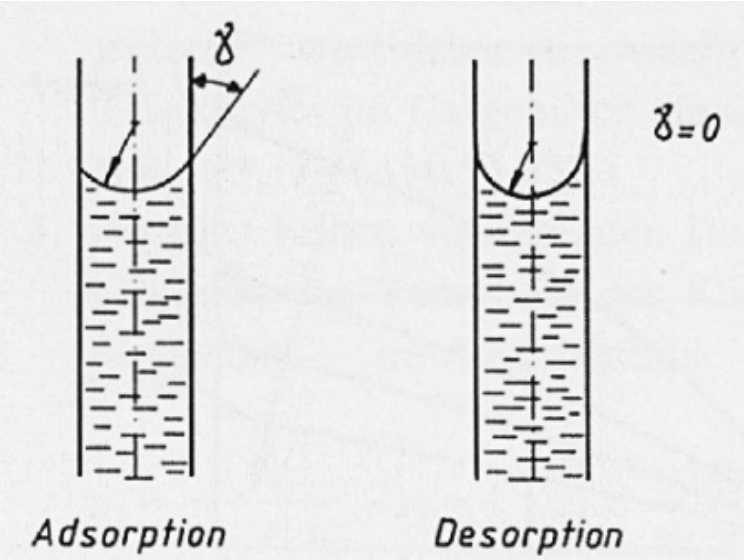


Abbildung 2.11 - Randwinkel bei der Adsorption und Desorption (Kast 1988)

2.6.3 Multikomponentenadsorption

Die oben genannten Isothermenbetrachtungen beziehen sich auf die Adsorption einer Einzelkomponente aus der Gasphase. In der Praxis werden jedoch sehr häufig Gasgemische verwendet, aus denen mehrere Komponenten zum Teil unterschiedlich stark adsorbiert werden. Die getroffenen Aussagen gelten zwar grundsätzlich weiter, werden jedoch für Gemische deutlich komplexer, da Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Adsorptiven sowie unterschiedlich starke Bindungskräfte auftreten können.

Zahlreiche Modelle wurden zur Beschreibung von Mehrkomponentensystemen entwickelt, darunter viele Erweiterungen der bestehenden Reinkomponentenbeziehungen wie etwa die Multi-Langmuir-Gleichung oder verschiedene Varianten einer Multi-Freundlich-Gleichung. Als eines der industriell wichtigsten Modelle hat sich das „Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)"-Modell bewährt und dient auch als Grundlage für einige Weiterentwicklungen. Dabei werden die folgenden Vereinfachungen angenommen:

- Ideales Verhalten der fluiden und adsorbierten Phase (ideal solution)
- Die adsorbierte Phase steht im Gleichgewicht mit der fluiden Phase und bildet eine zweidimensionale Schicht
- Die Grenzfläche zwischen den Phasen erhält als intensive Variable den Spreitungsdruck π (manchmal auch Speizdruck oder Spreizungsdruck genannt) zugeordnet

Aufgrund dieser Annahmen kann ein Gleichungssystem entwickelt werden, welches in guter Annäherung das Verhalten des Mehrkomponentengemisches aus den Reinstoffisothermen beschreibt. (Bathen und Breitbach 2001)

2.6.4 Temperatureinfluss

Obwohl zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Adsorptionsprozesses auch Isobaren (konstanter Druck, Beladung wird über Temperatur aufgetragen) oder Isosteren (konstante Beladung, Druck wird über Temperatur aufgetragen) verwendet werden können, sind die weiter oben beschriebenen Isothermen am gebräuchlichsten. Dieser Umstand suggeriert fälschlicherweise eine konstante Temperatur während des Vorganges, obwohl die Adsorption ein exothermer und die Desorption ein endothermer Prozess ist. Wie in Abschnitt 2.5 zu sehen, sind sämtliche Isothermengleichungen Funktionen der Temperatur, woraus sich ableiten lässt, dass sich die Kinetik und der Gleichgewichtszustand mit der herrschenden Temperatur verändern und ein Adsorptionsvorgang eigentlich nicht exakt entlang einer Isotherme verläuft.

Gemäß dem idealen Modell von Langmuir wird die Adsorptionswärme als von der Beladung unabhängig angenommen, was nicht den praktisch beobachteten Umständen z.B. aufgrund von Oberflächenunregelmäßigkeiten und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen entspricht. Steigt während der Adsorption durch Freiwerden der Adsorptionswärme die Temperatur im Festbett an, wird die Gleichgewichtsbeladung zu niedrigeren Werten gemäß einer Isotherme für höhere Temperatur verschoben. In einem industriellen Prozess bedeutet dies, dass sich die Dauer bis zur Erreichung des gewünschten Gleichgewichtszustandes erhöht, da die auftretende Temperaturerhöhung erst wieder abgebaut werden muss, bevor dieser vollständig erreicht werden kann. (Kast 1988; Ruthven 1984)

2.7 Regeneration

Ein durch den Adsorptionsvorgang mit Adsorptiv beladenes Adsorbens muss zur Regeneration einer Desorption unterzogen werden. Eine Isotherme mit einer für die Adsorption günstigen Form stellt leider einen ungünstigen Verlauf für die Desorption dar. Allgemein wird das Beladungsgleichgewicht durch Druck, Temperatur und Adsorptivkonzentration stark beeinflusst, weshalb bei hohen Drücken und Konzentrationen, bzw. niedrigen Temperaturen adsorbiert wird. Ziel der Regeneration ist es, die Umgebungsbedingungen dahingehend zu verändern, dass sich das Beladungsgleichgewicht möglichst nahe an den nicht mehr ganz

erreichbaren Zustand einer unbeladenen Oberfläche annähert. Je nach Anwendungsfall wird eine der folgenden Regenerationsmöglichkeiten gewählt: (Ruthven 1984; Sattler 2001)

- Desorption durch Temperaturwechsel
- Desorption durch Druckwechsel
- Desorption durch Konzentrationsunterschied (Spülen mit unbeladenem Trägergas)
- Desorption durch Verdrängung
- Extraktion (Desorption in die flüssige Phase)

Da sich die einzelnen Varianten in ihren Möglichkeiten und ihrer Kinetik massiv unterscheiden, stellt in industriellen Verfahren meist die Desorption den wirtschaftlich bestimmenden Schritt dar. Bei der Auswahl des Verfahrens ist zudem auf die Temperaturempfindlichkeit des Adsorbens, die erreichbare effektive Beladung (Differenz aus Maximalbeladung und Restbeladung nach Desorption), eine wirtschaftliche Zyklusdauer, einfache Rückgewinnung des Adsorptivs und eine eventuelle Kontamination der Umwelt zu achten.

2.7.1 Temperaturwechsel

Da ein Adsorptionsgleichgewicht für die zu adsorbierende Komponente durch niedrige Temperaturen begünstigt wird, kann durch Erhöhung der Systemtemperatur eine Verschiebung des Gleichgewichts zu niedrigeren Beladungen erzwungen werden. Der Beladungsunterschied wird dabei an das Trägergas abgegeben und muss von diesem abtransportiert werden. Die Temperaturwechseldesorption wird vor allem bei Gasen mit starker Adsorptionswechselwirkung eingesetzt, z.B. in der Abluftreinigung. Die Energiezufuhr kann dabei sowohl durch ein heißes Gas, als auch eine externe Heizung erfolgen. (Bathen und Breitbach 2001; Sattler 2001) Die entsprechende Gleichgewichtsverschiebung ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

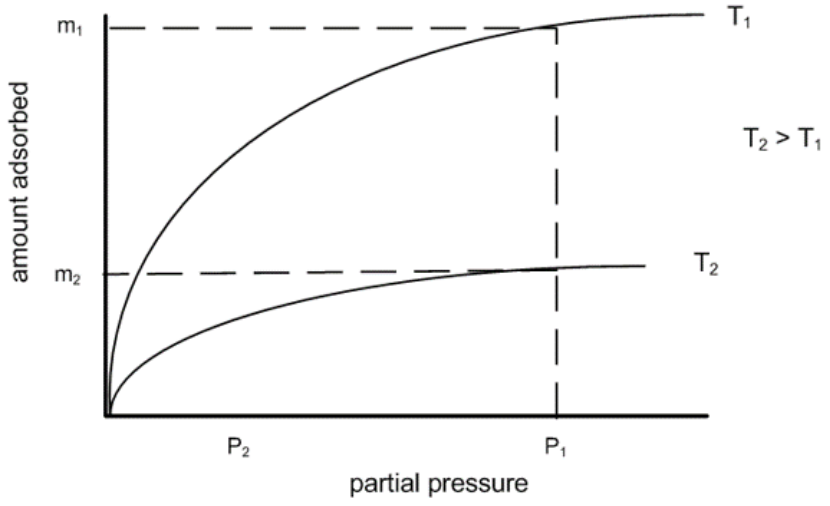


Abbildung 2.12 - Beladung bei der Temperaturwechseldesorption (Kidnay A. J. et al 2006)

2.7.2 Druckwechsel

Analog zum Temperaturwechsel kann eine Gleichgewichtsverschiebung auch durch Druckabsenkung (siehe Abbildung 2.13) erzielt werden, da hohe Drücke die Adsorption forcieren und bei niedrigen Drücken folglich eine Desorption auftritt. Im Vergleich zur Temperaturwechseldesorption ergeben sich deutlich kürzere Desorptionszeiten, da eine Druckminderung im Gegensatz zur Erwärmung nahezu instantan realisiert werden kann. Außerdem sind durch durchdachte Prozessvarianten größere Ausbeuten bei sehr hohen Reinheiten möglich. Aus diesen Gründen werden Druckwechselverfahren vor allem zur Luftzerlegung und Wasserstoff-Aufkonzentrierung, sowie für temperaturempfindliche Stoffe eingesetzt. Die Druckwechselverfahren können nach ihrem Druckniveau weiter unterschieden werden in Niedrigdruck- (Vacuum Swing Adsorption VSA) und Hochdruckverfahren (Pressure Swing Adsorption PSA), bzw. Kombinationen daraus (Vacuum Pressure Swing Adsorption VPSA). (Bathen und Breitbach 2001; Kast 1988). Die Druckwechseladsorption soll aufgrund der zentralen Bedeutung für die vorliegende Arbeit im Abschnitt 2.8 ausführlicher behandelt werden.

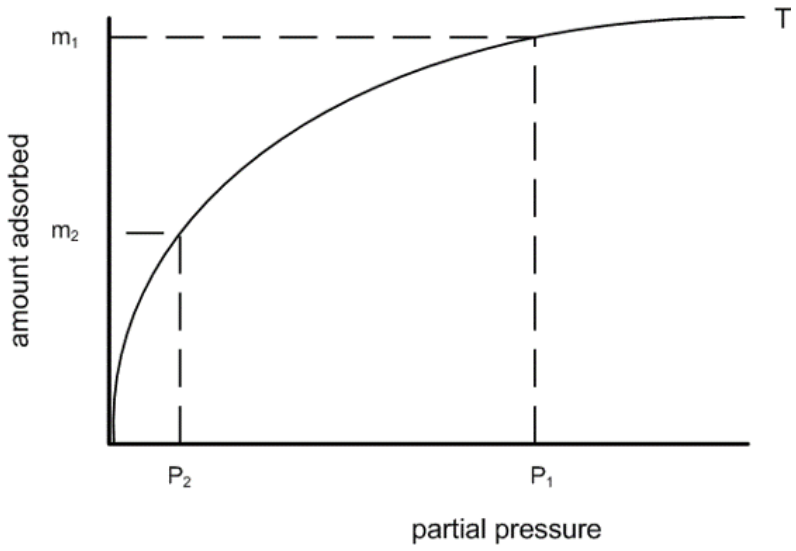


Abbildung 2.13 - Beladung bei der Druckwechseldesorption (Kidnay A. J. et al 2006)

2.7.3 Konzentrationsunterschied

Im Grunde ist die Desorption aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes ein Spülen mit adsorptivfreiem Trägergas und damit gemäß dem Dalton-Gesetz $(p_A = p_{Ges} * x_A)$ eine Verschiebung des Beladungsgleichgewichtes durch Partialdruckänderung (vgl. Abbildung 2.13). Dieser Vorgang läuft im Vergleich zu den beiden bereits genannten Methoden sehr langsam ab und wird aus diesem Grund meist nur in binären Gasgemischen und in Kombination mit Temperatur- oder Druckwechsel in Form eines begünstigten Abtransportes des desorbierten Gases eingesetzt.

2.7.4 Verdrängung

Ähnlich zur Spülung mit Inertgas wird bei der Verdrängungsdesorption bei praktisch konstanten Werten von Temperatur und Druck gespült, jedoch mit einem Gasgemisch das ein konkurrierendes und affineres Adsorptiv enthält. Durch die besseren Adsorptionseigenschaften wird die bereits adsorbierte Komponente verdrängt und stattdessen eine andere angelagert. Im Gegensatz zum obigen Verfahren kann die Verdrängungsdesorption auch in Flüssigsystemen eingesetzt werden. Es ist offensichtlich, dass auch die Ersatzkomponente wieder desorbiert werden muss, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt oder eine Verringerung der Ausbeute zur Folge hat. Meist wird auch dieses Verfahren in Kombination mit Temperatur- oder Druckwechsel zur Beschleunigung angewandt und erfolgt in der Praxis oft durch Wasserdampf mit nachfolgender Trocknung oder Abtrennung aus dem Produktgas. (Kast 1988)

2.7.5 Extraktion

Bei der Extraktionsdesorption wird mithilfe eines Extraktionsmittels gespült, zu dem das Adsorptiv eine höhere Affinität aufweist als zum Adsorbens und im Fall eines Flüssigphasensystems zusätzlich eine höhere Affinität zum Lösemittel (=Trägerphase des Adsorptivs). Da meist die Löslichkeit im Extraktionsmittel mit der Temperatur steigt und die Bedingungen für die Desorption ebenfalls günstiger werden, läuft dieser Prozess bei erhöhter Temperatur schneller ab. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird vor allem durch die beteiligten Stoffe bestimmt. Nur wenn die Adsorbens-Adsorpt-Bindung nicht zu stark und ein geeignetes Extraktionsmittel zur Verfügung steht, bzw. ein Temperaturwechselverfahren aufgrund der thermischen Empfindlichkeit der Komponenten nicht angewandt werden kann, ist die Extraktionsdesorption sinnvoll. (Bathen und Breitbach 2001; Sattler 2001)

2.8 Druckwechseladsorption – PSA

In einem Druckwechseladsorptions-Prozess (Pressure Swing Adsorption, PSA) gibt es vier grundlegende Betriebszustände, auf denen alle Entwicklungen zu diesem Thema aufbauen:

- Adsorption (bei hohem Druckniveau)
- Druckabbau
- Desorption/Spülen (bei niedrigem Druckniveau)
- Druckaufbau

Als erster PSA-Prozess gilt der Skarstrom-Zyklus, bestehend aus einer Anordnung von zwei Festbetten zur Lufttrocknung bzw. -zerlegung in vier Schritten. Diverse Weiterentwicklungen konnten die Ausbeute und Reinheit des Produktgases durch Verwendung von mehreren Adsorbern und ausgeklügelter Verschaltung dieser weiter steigern. Auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmte Verfahren verwenden heutzutage bis zu fünf Adsorberbetten, welche oft mit mehreren Adsorbensschichten zur selektiven Abtrennung verschiedener Komponenten gefüllt sind und führen zur Steigerung der Energieeffizienz, Ausbeute und Reinheit des Produkts. Industrielle Anlagen bestehen dabei aus mindestens zwei bis fünf, jedoch meist vier Adsorbern, um trotz der jeweils zyklischen Arbeitsweise einen quasi-kontinuierlichen

Produktstrom zu erhalten. Ein Zyklus setzt sich aus mindestens den vier von Skarstrom angegebenen Schritten zusammen, allerdings weisen moderne Verfahren deutlich höhere Schrittzahlen von fünf bis zwölf auf. (Baksh und Ackley 2002; Wagner 1969; Warmuziński und Tańczyk 1997)

Neben dem genauen Aufbau einer PSA-Anlage ist vor allem die Zykluszeit ein wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit. Wird diese zu lange gewählt, kommt es bei der Adsorption zu einer Erwärmung des Festbettes, während dieses bei der Desorption entsprechend abkühlt und somit in beiden Fällen schlechtere Sorptionsbedingungen bedeutet. Aus diesem Grund wurden schon in dem ursprünglichen Patent von Skarstrom kurze Zykluszeiten mit geringen Durchsätzen empfohlen um einen quasi-isothermen Prozess zu erhalten. (Yang 2003)

Die beiden wichtigsten Anwendungsgebiete für PSA sind einerseits die Luftzerlegung (Produktion von Sauerstoff oder Stickstoff) und andererseits die Aufkonzentrierung von Wasserstoff aus Reformergas. Je nach Anwendungsfall und Feedgas werden dafür verschiedene Adsorbentien verwendet und oft auch als Mehrschichtbett aus zwei oder mehr Schichten miteinander kombiniert, um mehrere Komponenten in einem Schritt selektiv abtrennen zu können. Als Alternative bzw. Erweiterung der Druckwechseladsorption gilt die Vakuum-Druckwechseladsorption, bei der je nach Prozessführung der Druckwechsel entweder zwischen Unterdruck und atmosphärischem Druck durchgeführt wird, oder eine herkömmliche PSA bei einem geringen Druck als dem atmosphärischen Druck desorbiert wird. (Sattler 2001)

(Druckwechsel-)Adsorption wird vor allem dann den anderen thermischen Konkurrenzverfahren vorgezogen, wenn die erreichbare Produktausbeute nicht der entscheidende Parameter ist und stattdessen eine hohe Reinheit gefordert ist. Besonders attraktiv ist der Einsatz einer PSA, wenn das Feedgas bereits auf dem für die Adsorption gewünschten Druckniveau verfügbar ist und die geforderten Durchsatzmengen in einem eher kleinen Bereich liegen, da mit steigendem Durchsatz auch die Betriebs- und Investitionskosten steigen. Bei anderen Verfahren wie Destillation, Extraktion und Absorption flacht die Kostenkurve mit steigendem Durchsatz ab, während eine PSA einen annähernd linearen Kostenanstieg aufweist. (Walter 2003)

Im Folgenden sollen die Teilschritte des gewählten Vierbettsystems mit zwölf Schritten anhand des vereinfachten Fließbildes in Abbildung 2.14 näher erläutert werden. Die Entscheidung für diese Anordnung wurde aufgrund der großen Flexibilität und Anpassbarkeit getroffen, da für spätere Verwendung durch Anpassung der Steuerung diese Ausführung auch mit anderen Schrittkonzepten und nur einem Teil der Betten verwendet werden kann.

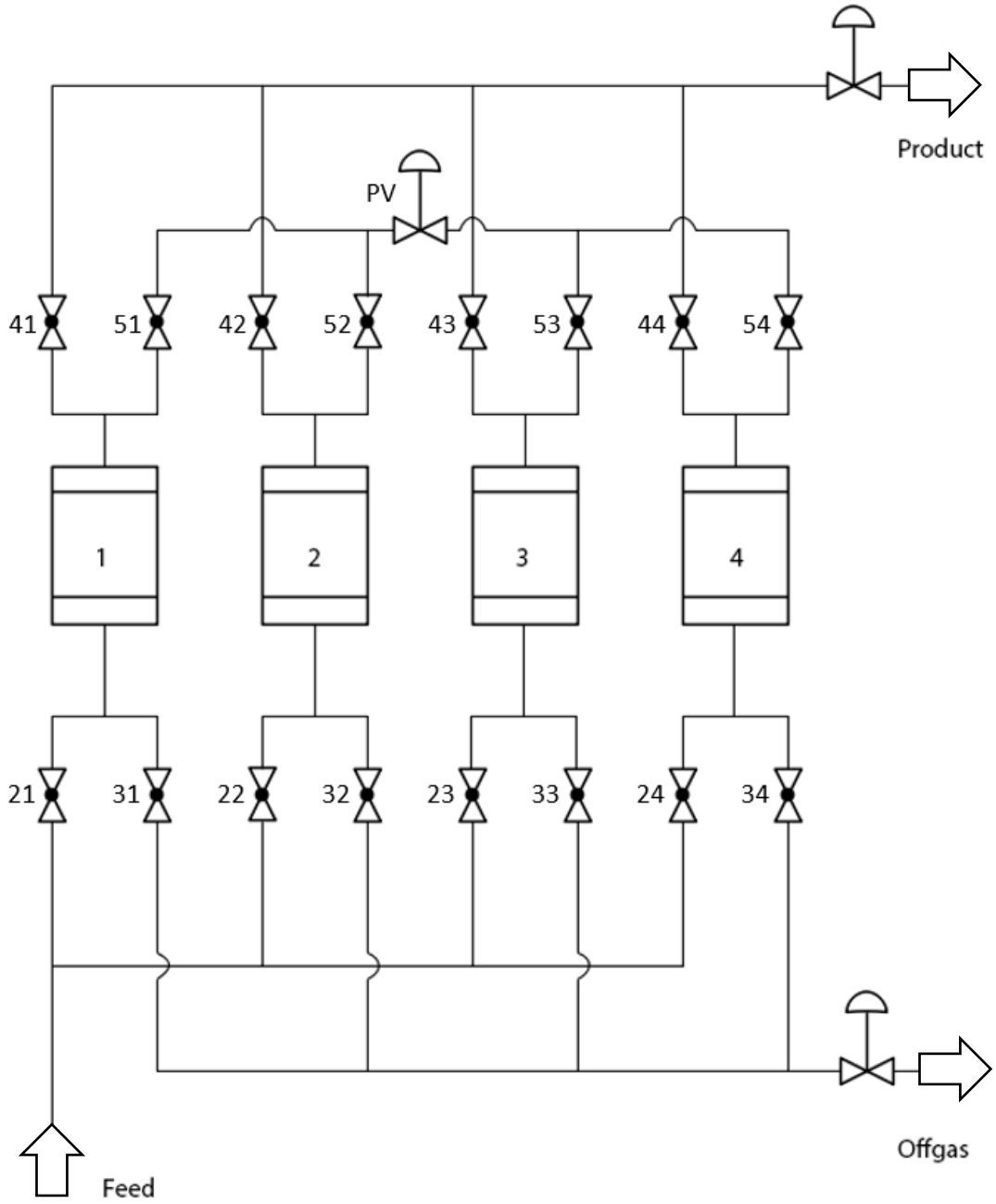


Abbildung 2.14 - vereinfachtes Fließbild einer 4-Bett-PSA

Die Ventile sind dabei in vier Gruppen eingeteilt: Feedgas (21-24), Offgas (31-34), Produktgas (41-44) und Druckausgleich (51-54). Für letztere ist ein zusätzliches Proportionalventil (PV) vorgesehen, um große Druckunterschiede ohne starke Stöße ausgleichen zu können.

Jeder der vier Adsorber durchläuft zyklisch zwölf verschiedene Betriebszustände (=Schritte), wodurch ein quasi-konstanter Produktgasstrom ermöglicht wird. Aufgrund des Druckausgleiches zwischen den einzelnen Behältern ist kein zusätzlicher Verdichter notwendig und der Druck im Feedgas reicht aus, um das System auf dem Betriebsdruck zu halten.

Folgende Betriebszustände durchläuft ein einzelner Adsorber während eines Zyklus (Baksh und Ackley 2002):

1. Adsorption 1 – AD1

   Der Adsorber befindet sich auf Betriebsdruck und die zu adsorbierende Komponente lagert sich an das Adsorbens an
2. Adsorption 2 – AD2

   Analog zu AD1, nur wird ein Teil des entstehenden Produktgasstromes für den Schritt P1 eines anderen Adsorbers verwendet
3. Adsorption 3 – AD3

   Analog zu AD2, nur wird ein Teil des entstehenden Produktgasstromes für den Schritt P2 eines anderen Adsorbers verwendet
4. Druckabbau durch Druckausgleich 1 (equalization 1 down) – EQ1DN

   Vor Erreichen des Durchbruchpunktes wird der Gasstrom umgeleitet und ein Druckausgleich EQ1DN mit einem anderen Adsorber, der sich im Schritt EQ1UP befindet, eingeleitet
5. Spülgasbereitstellung (providing purge gas) – PPG

   Aufgrund des Druckabfalls kommt er zu einer leichten Desorption und ein Gemisch an relativ produktreichem Gas wird als Spülgas (PG) für einen anderen Adsorber bereitgestellt
6. Druckabbau durch Druckausgleich 2 (equalization 2 down) – EQ2DN

   Der soeben gespülte Adsorber wird nun auf ein niedriges Druckniveau gebracht
7. Blowdown – BD

   Der Restdruck wird durch Abgabe ins Offgas abgebaut
8. Spülen (purge) – PG

   Der nunmehr atmosphärische Behälter wird mit produktreichem Gas aus PPG gespült, um noch adsorbierte Restbeladung zu entfernen
9. Druckaufbau durch Druckausgleich 1 (equalization 1 up) – EQ1UP

   Mithilfe von produktarmem Gas aus EQ2DN wird ein niedriges Druckniveau erreicht
10. Druckaufbau durch Druckausgleich 2 (equalization 2 up) – EQ2UP

    Durch produktreiches Gas aus EQ1DN wird der Adsorber auf über $50\,\%$ des Betriebsdruckes gebracht
11. Druckaufbau durch Feedgas 1 (pressurization 1) – P1

    Reines Produktgas wird aus dem Schritt AD1 abgezweigt, um den Druck auf ca. $90\,\%$ des Betriebsdruckes anzuheben
12. Druckaufbau durch Feedgas 2 (pressurization 2) – P2

    Durch reines Produktgas aus AD2 wird der Adsorber auf Betriebsdruck gebracht

Der diesem Ablauf entsprechende Druckverlauf ist in Abbildung 2.15 dargestellt, eine Tabelle mit den Ventilstellungen ist im Anhang unter Tabelle 6.1 zu finden.

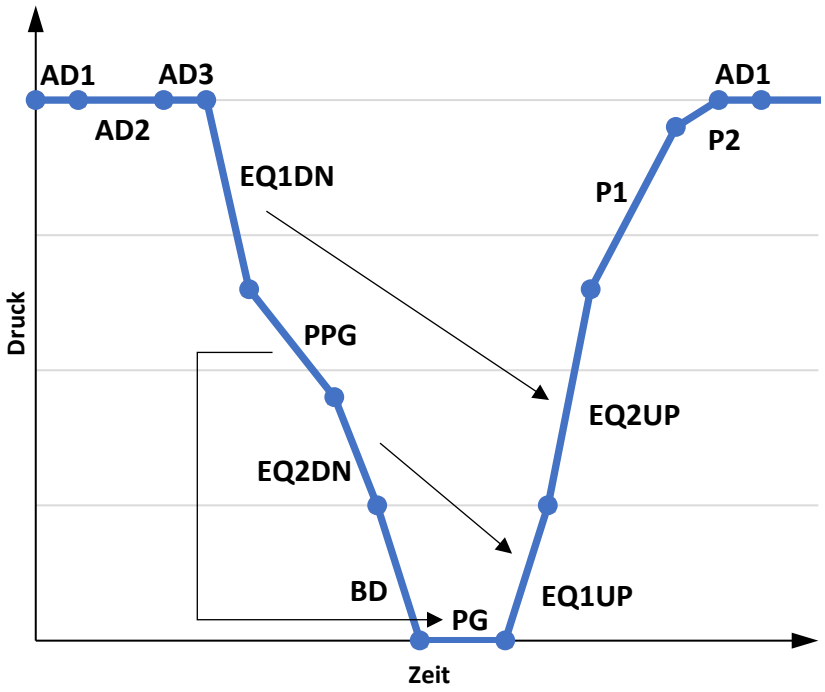


Abbildung 2.15 - Druckverlauf eines Adsorbers während eines PSA-Zyklus, nach (Baksh und Ackley 2002)

Bei Verwendung eines Pufferspeichers zum Ausgleich von prozessbedingten Druckschwankungen kann mit dem beschriebenen Prozess ein praktisch konstanter Produktgasstrom auf dem Feed-Druckniveau bereitgestellt werden.

Wird im Rahmen der PSA das Adsorbens zum Zwecke einer Desorption gespült, so verbleibt wie in Abbildung 2.16 eine Restbeladung. Aus der Differenz zwischen Adsorptionsbeladung q_{ads} und der Restbeladung q_{des} ergibt sich der Arbeitsbereich einer PSA mit der effektiven Arbeitsbeladung q_{PSA}.

$$q_{PSA} = q_{ads} - q_{des} \tag{2.9}$$

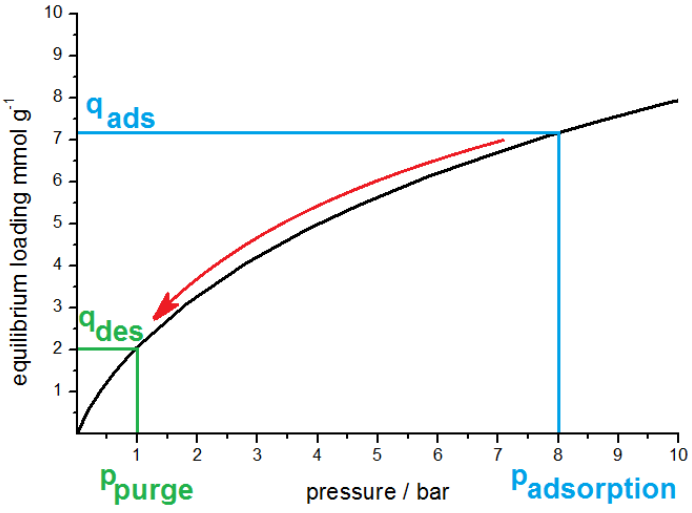


Abbildung 2.16 - Isotherme und Beladung einer PSA (Dynamic Sorption Specialists, zuletzt geprüft am 27.12.2018)

3. Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Auslegung, der Aufbau und die Optimierung einer Druckwechseladsorptionsanlage im Labormaßstab zur Integration in einen bestehenden Versuchsaufbau für den an der TU Wien entwickelten HylyPure®-Prozess.

3.1 Auslegung

Als Grundlage für die Auslegung der Versuchsanlage diente die Angabe der Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity) $GHSV = 109\ h^{-1}$, sowie des von der Anlage zu verarbeitenden Feedgas-Volumenstromes $\dot{V}_{Feed} = 250\ \frac{Nl}{h}$ und der angestrebten Adsorptionszeit von $t_{Ads} = 16\ min$.

Einerseits mussten die Abmessungen der Adsorber sinnvoll bestimmt werden, andererseits auch die Rohrleitungen in der Anlage, um die geforderten Gasmengen an- bzw. abtransportieren zu können.

3.1.1 Adsorberauslegung mit GHSV

Zur groben Abschätzung wurde eine Überschlagsrechnung auf Basis der Definition der Raumgeschwindigkeit durchgeführt.

$$GHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{V}_{Feed}}{V_{Ads}} \tag{3.1}$$

Da diese als Quotient eines Volumenstroms mit einem räumlichen Volumen (in diesem Fall dem Schüttungsvolumen im Adsorber) definiert ist, kann aus den gegebenen Werten das Schüttungsvolumen berechnet werden.

$$V_{Ads} = \frac{\dot{V}_{Feed}}{GHSV} = \frac{0{,}25\ \frac{Nm^3}{h}}{109\ h^{-1}} = 0{,}00229\ m^3 \tag{3.2}$$

Anhand einer Schüttdichte der Aktivkohle von $\rho_{Schütt,AC} = 550\ \frac{kg}{m^3}$ (Walter 2003, S. 114) kann daraus die benötigte Adsorbensmasse pro Adsorber abgeschätzt werden:

$$m_{Ads} = V_{Ads} * \rho_{Schütt,AC} = 1{,}26\ kg \tag{3.3}$$

Bei der angestrebten Verwendung eines 2-Zoll Rohres als Adsorber, ergibt sich ein Außendurchmesser von $D = 50{,}8\ mm$ und mit einer anhand von Datenblättern diverser Hersteller angenommenen Wandstärke von $w = 4{,}8\ mm$ ergibt sich aus dem obigen Schüttungsvolumen und dem Innendurchmesser $d = 41{,}2\ mm$ eine Mindesthöhe des Adsorberbettes:

$$h_{min} = \frac{V_{Ads}}{\frac{d^2 * \pi}{4}} = \frac{0{,}00229\ m^3}{\frac{(0{,}0412\ m)^2 * \pi}{4}} = 1{,}72\ m \tag{3.4}$$

Die Anforderung einer schlanken Ausführung mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von mindestens 10:1 kann damit ausreichend erfüllt werden:

$$\frac{h_{min}}{D} = \frac{1{,}71\ m}{0{,}0412\ m} = 41{,}8 \tag{3.5}$$

Da die Mindesthöhe nur die reine Schütthöhe des Adsorbens abdeckt, muss die Adsorberlänge entsprechend größer gewählt werden, worauf in Abschnitt 3.1.3 noch näher eingegangen wird.

3.1.2 Adsorberauslegung nach Walter

Da auch bei einer reinen PSA immer auch Temperaturänderungen auftreten und somit Adsorption und Desorption auf unterschiedlichen Isothermen stattfinden, kann dieser Umstand in der Auslegung nach Walter 2003, S. 70–74 berücksichtigt werden.

Als zusätzliche Auslegungsparameter werden hier die aus der Feedgas-Zusammensetzung erhältlichen Molenströme der Feedgas-Komponenten, die gewünschten Druckniveaus für Adsorption und Desorption, die angestrebte Adsorptionszeit, sowie die Temperaturniveaus für Adsorption und Desorption benötigt.

Unter der Annahme von idealen Bedingungen des Feedgases und einer Zusammensetzung aus $30\ Vol.-\%$ Wasserstoff und $70\ Vol.-\%$ Methan, können die Molenströme aus dem Feedgasstrom bestimmt werden:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{V}_{Feed} * 0{,}3}{V_{m,0}} = \frac{250\ \frac{Nl}{h} * 0{,}3}{22{,}41\ \frac{l}{mol}} = 3{,}347\ \frac{mol}{h} \tag{3.6}$$

$$\dot{n}_{CH_4} = \frac{\dot{V}_{Feed} * 0{,}7}{V_{m,0}} = \frac{250\ \frac{Nl}{h} * 0{,}7}{22{,}41\ \frac{l}{mol}} = 7{,}809\ \frac{mol}{h} \tag{3.7}$$

Basierend auf den Langmuir-Faktoren $b_{i-j,T}$ und der monomolekularen Beladung $n_{m,i-j,T}$ der einzelnen Komponenten bei der jeweiligen Temperatur kann die Gleichgewichtsbeladung bei Adsorption und Desorption bestimmt werden. Der Index i steht dabei für die sorbierende Komponente und der Index j für das Adsorbens. Da für die vorliegende Anwendung aufgrund des starken Selektivitätsunterschiedes nur die Sorption von Methan an Aktivkohle von Bedeutung ist, kann auf die Betrachtung für Wasserstoff oder andere Adsorbentien verzichtet werden. Die entsprechenden Daten wurden aus Tabelle D4.1 in Walter 2003, S. 115 für die als realistisch angenommene Adsorptionstemperatur von $T_{ads} = 323{,}15\ K$ und Desorptionstemperatur von $T_{aes} = 303{,}15\ K$ entnommen:

$$b_{CH_4-AC,T_{ads}} = 0{,}1549\ bar^{-1} \tag{3.8}$$

$$b_{CH_4-AC,T_{des}} = 0{,}09942\ bar^{-1} \tag{3.9}$$

$$n_{m,CH_4-AC,T_{ads}} = 5{,}418\ \frac{mol}{kg} \tag{3.10}$$

$$n_{m,CH_4-AC,T_{des}} = 6{,}804\ \frac{mol}{kg} \tag{3.11}$$

Damit kann die Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit vom Partialdruck bestimmt werden:

$$n_{ads,i-j} = n_{m,i-j,T_{ads}} * \frac{b_{i-j,T_{ads}} * x_i * p_{ads}}{1 + b_{i-j,T_{ads}} * x_i * p_{ads}} \tag{3.12}$$

$$n_{des,i-j} = n_{m,i-j,T_{des}} * \frac{b_{i-j,T_{des}} * x_i * p_{des}}{1 + b_{i-j,T_{des}} * x_i * p_{des}} \tag{3.13}$$

Für den Auslegungsdruck von $p_{ads} = 91\ bar(abs)$ und $p_{des} = 1\ bar(abs)$ und mit der oben genannten Zusammensetzung des idealen Gasgemisches ergeben sich die Gleichgewichtsbeladungen zu:

$$n_{ads,CH_4-AC} = 5{,}418\ \frac{mol}{kg} * \frac{0{,}1549\ bar^{-1} * 0{,}7 * 91\ bar}{1 + 0{,}1549 bar^{-1} * 0{,}7 * 91 bar} = 4{,}919\ \frac{mol}{kg} \tag{3.14}$$

$$n_{des,CH_4-AC} = 6{,}804\ \frac{mol}{kg} * \frac{0{,}09942 bar^{-1} * 0{,}7 * 1\ bar}{1 + 0{,}09942\ bar^{-1} * 0{,}7 * 1\ bar} = 0{,}4427\ \frac{mol}{kg} \tag{3.15}$$

Aus diesen beiden Werten wird nun die Differenzbeladung, also die Arbeitskapazität des Adsorbens errechnet:

$$n_{Diff,CH_4-AC} = n_{ads,CH_4-AC} - n_{des,CH_4-AC} = 4{,}919\ \frac{mol}{kg} - 0{,}4427\ \frac{mol}{kg} = 4{,}477\ \frac{mol}{kg} \tag{3.16}$$

Wird der Stoffstrom der zu adsorbierenden Komponente $\dot{n}_{CH_4}$mit der Adsorptionszeit $t_{Ads} = 16\ min = 960\ s$ (Liemberger 2018) und der Differenzbeladung n_{Diff,CH_4-AC} in Beziehung gesetzt, ergibt sich daraus die benötigte Adsorbensmasse, um in der gewünschten Zeit den vorhandenen Stoffstrom vollständig zu adsorbieren:

$$m_{AC} = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{n_{Diff,CH_4-AC}} * t_{Ads} = \frac{7{,}809\ \frac{mol}{h}}{4{,}477\ \frac{mol}{kg}} * \frac{16\ min}{60\ \frac{min}{h}} = 0{,}4652\ \text{kg} \tag{3.17}$$

Aus dieser kann mit der Schüttungsdichte $\rho_{Schütt,AC}$ das Schüttungsvolumen V_{AC} der Aktivkohle und daraus bei gewünschtem Adsorber-Innendurchmesser $d = 41{,}2\ mm$ die benötigte Festbetthöhe h_{min} bestimmt werden:

$$V_{AC} = \frac{m_{AC}}{\rho_{Schütt,AC}} = \frac{0{,}4652\text{kg}}{550 \frac{kg}{m^3}} = 0{,}0008458\ m^3 \tag{3.18}$$

$$h_{min} = \frac{V_{AC}}{\frac{d^2 * \pi}{4}} = \frac{0{,}0008458 m^3}{\frac{(0{,}0412\ m)^2 * \pi}{4}} = 0{,}4173\ m \tag{3.19}$$

3.1.3 Adsorber-Abmessungen

Beide angeführten Varianten zur Dimensionierung der Adsorber liefern eine Mindestlänge des Bettes und damit noch nicht die endgültig ausgeführte Länge des Adsorbers. Entsprechend verschiedener Empfehlungen muss ein Sicherheitsfaktor von mindestens $20 - 30\,\%$ aufgeschlagen werden. In enger Absprache mit dem Lieferanten wurde schließlich eine Ausführung mit leicht veränderten Abmessungen gewählt. Bei entsprechender Anpassung an den ausgeführten Innendurchmesser von $d = 53\,mm$ und einem niedrigeren Adsorptionsdruck von $p_{ads} = 51\,bar(abs)$ ergeben sich die folgenden neuen Mindestabmessungen:

$$h_{min} = 0{,}414\,m \quad nach\,Walter \tag{3.20}$$

$$h_{min} = 1{,}040\,m \quad nach\,GHSV \tag{3.21}$$

Da in der Auslegung nach Walter 2003 im Gegensatz zur Überschlagsrechnung mit GHSV auch das niedrigere Druckniveau berücksichtigt wird, heben sich dort die Einflüsse von Druck und Durchmesser nahezu auf, während nach GHSV der veränderte Durchmesser deutlich stärkere Auswirkungen hat.

Mit einem Sicherheitsfaktor von ca. $1{,}7$ wurde hinsichtlich einer möglichen späteren Erweiterung auf ein Mehrschichtbett schließlich eine Gesamtlänge der Adsorber-Rohre von $1{,}75\,m$ gewählt und es ergibt sich damit ein Längen-Durchmesser-Verhältnis von $33{,}02\,\frac{m}{m}$.

3.1.4 Auslegung der Rohrleitungen

In den Rohren sollen die jeweiligen Gasströme von Feed, Produkt, Offgas und im Falle eines Öffnens der Überströmventile ein zufälliges Gasgemisch aus den Komponenten transportiert werden können. Für die Feed- und Produktgasleitungen sind möglichst kleine Durchmesser wünschenswert, um durch lange Leitungen entstehende Latenzzeiten zu vermeiden. Die Offgas- und Sicherheitsleitungen sollten hingegen eher groß ausgeführt werden, um einen schnellen Druckabbau zu ermöglichen. Um den Aufbau möglichst einfach zu halten, sollen nur zwei verschiedene Rohrleitungsdurchmesser verwendet werden.

Aus dem Zusammenhang zwischen Volumenstrom, Strömungsquerschnitt und gewünschter Strömungsgeschwindigkeit kann durch Vorgabe der letzteren der Rohrleitungsdurchmesser ermittelt werden.

$$\dot{V} = A * v \tag{3.22}$$

Für die Auslegungsgröße dient als kritischer Wert der Feedgas-Volumenstrom $\dot{V}_{Feed} = 250\,\frac{Nl}{h}$. Einheitliche Werte für ideale Strömungsgeschwindigkeiten sind in der Literatur kaum zu finden, weshalb ein Bereich von $v = 8 \ldots 12\,\frac{m}{s}$ gewählt wurde. (Vgl. z.B.: Anton Schweizer, zuletzt geprüft am 08.01.2019; OOO Intech GmbH, zuletzt geprüft am 08.01.2019)

Da in der Anlage unterschiedliche Druckniveaus auftreten, muss der Volumenstrom entsprechend umgerechnet werden. Bei gleichbleibender Stoffmenge gilt der Zusammenhang $\frac{p*V}{T} = const$ bzw. für einen Volumenstrom analog dazu $\frac{p*\dot{V}}{T} = const.$

Aus den Normbedingungen und den relevanten Druckniveaus bei Umgebungstemperatur des Labors kann der entsprechende Volumenstrom bestimmt werden. Alle Zustände und Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 angeführt.

Tabelle 3.1 - Volumenströme bei Betriebsbedingungen

Zustand	Druck [bar(abs)]	Temperatur [K]	Volumenstrom [l/h]
Normzustand (Zustand 0)	1,013	273,15	250
Zustand 1	1	298,15	276,4
Zustand 2	91	298,15	3,038
Zustand 3	51	298,15	5,420

Durch entsprechende Umformung der obengenannten Beziehung und Umwandlung der Einheiten kann für das jeweilige Druckniveau mithilfe der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit ein entsprechender Bereich für die Innendurchmesser der Rohrleitung festgelegt werden:

Tabelle 3.2 - Erforderliche Rohrdurchmesser

Zustand	d_{min} bei v_{max} [mm]	d_{max} bei v_{min} [mm]
1	2,854	3,496
2	0,299	0,366
3	0,400	0,490

Es wird klar, dass aufgrund der stark unterschiedlichen und für die hohen Drücke extrem kleinen Werte ein Kompromiss zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Durchmesser geschlossen werden muss, weswegen eine Ausführung mit Innendurchmesser $d_{Feed/Druckausgleich} = 1{,}524\,mm$ bzw. Außendurchmesser $D_{Feed/Druckausgleich} = 3{,}18\,mm$ für die Feedgas- und Druckausgleichsleitungen und konstruktionsbedingt $d_{Offgas/Sicherheitsleitung} = 4{,}572\,mm$ bzw. $D_{Offgas/Sicherheitsleitung} = 6{,}35\,mm$ für Offgas- und Sicherheitsleitungen gewählt wurde. Diese Abmessungen entsprechen zölligen Rohren mit $\frac{1}{8}\,in$ bzw. $\frac{1}{4}\,in$ Außendurchmesser.

3.2 Planung

Basierend auf der Auslegung und Dimensionierung der Adsorber im Abschnitt 3.1 wurde die konkrete Ausführung geplant. Ziel war es, eine für den HylyPure®-Prozess geeignete, aber auch für andere Anwendungen flexible Versuchsanlage zu entwerfen, die durch Umbauten oder Erweiterungen schnell und einfach in ihrer Funktion und den Betriebsparametern dem gewünschten Trennprozess angepasst werden kann. Dementsprechend sollten alle Komponenten für den maximalen Betriebsdruck von $90\ bar(g)$ geeignet sein.

Nach intensiver Recherche zur Planung und dem Betrieb einer PSA wurde ein Vierbettsystem mit den im Abschnitt 2.8 erläuterten 12 Teilschritten gewählt. Hierzu wurde die Anordnung nach Baksh und Ackley 2002 vereinfacht, sodass nur ein Proportionalventil notwendig ist und der Druckaufbau direkt aus einem benachbarten Adsorber erfolgt anstatt aus dem Puffertank.

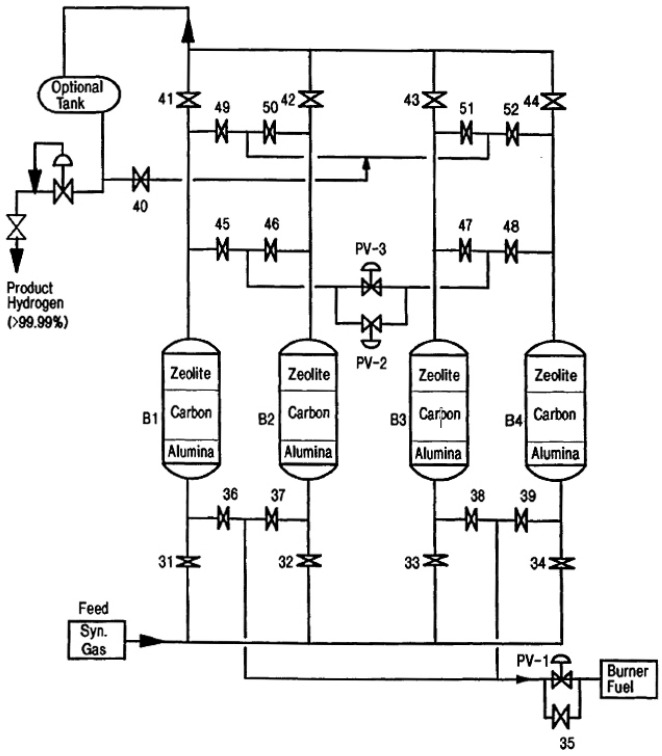


Abbildung 3.1 - Anordnung von Baksh und Ackley (2002)

Da die Ventile der Firma END-Armaturen GmbH & Co. KG nur in eine Durchströmungsrichtung vollständig abdichten, wurden diese für die Produkt- und Druckausgleichsleitungen doppelt ausgeführt, um unabhängig von der Richtung des Druckgradienten gegen diesen dicht halten zu können. Da die Ventile am Feed-Eingang und Offgas-Ausgang nur in eine Richtung durchströmt werden, war diese Maßnahme hier nicht notwendig.

Abbildung 3.2 zeigt das Fließbild der Anlage inklusive der gewählten Rohrleitungsdurchmesser. Um betriebsbedingte Druckschwankungen und -stöße auszugleichen, wurde ein den Adsorbern baugleicher Pufferspeicher eingeplant. Da im Lauf der Zeit ein Abrieb der Aktivkohle zu erwarten ist, wurden an beiden Enden der Adsorber jeweils 2 Filter mit Feinheiten von je $0{,}5\mu m$ und $15\mu m$ vorgesehen, um diesen nicht mit dem Produktgas auszutragen.

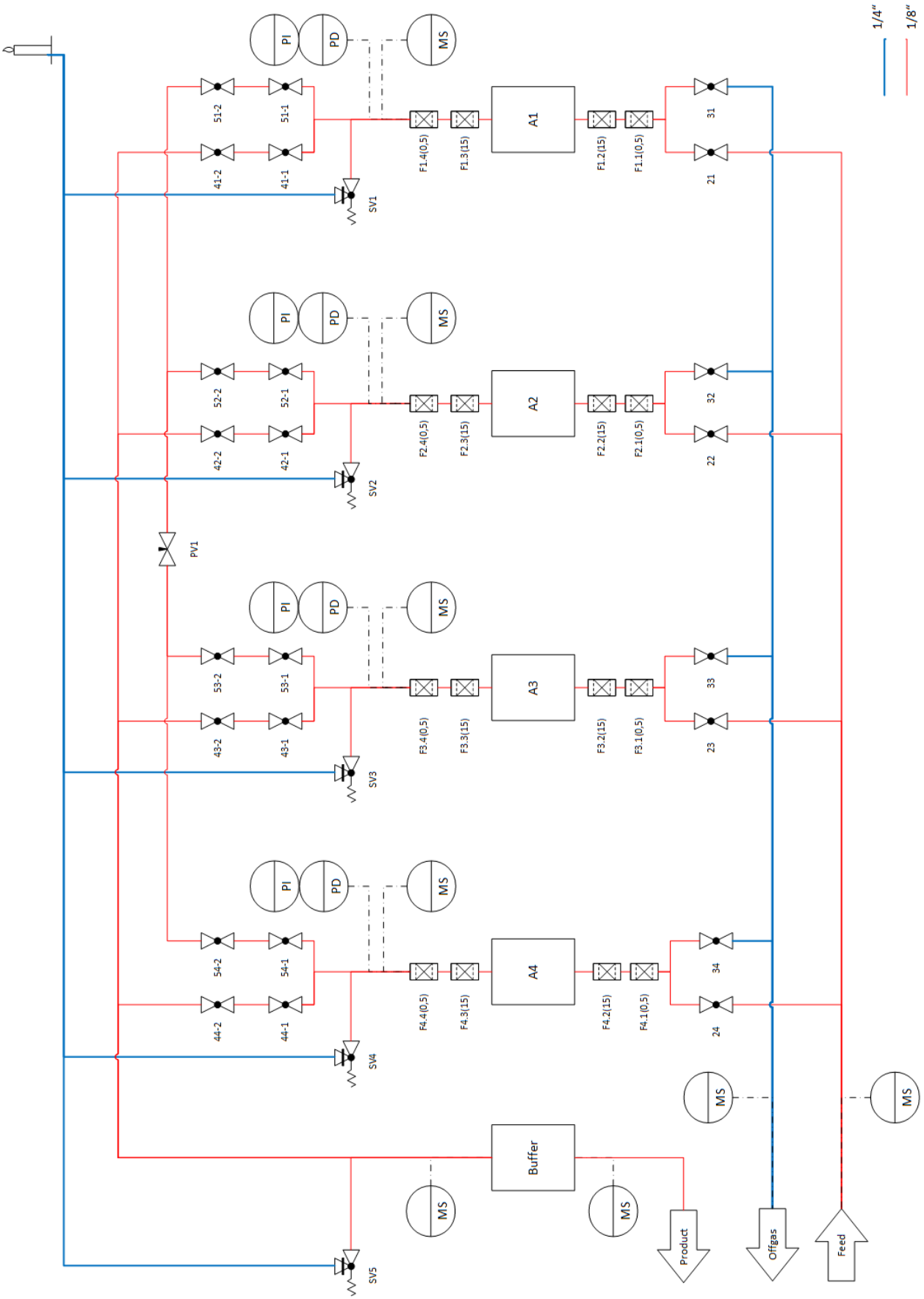


Abbildung 3.2 - Fließbild der Anlage

Die Druckmessung und -überwachung wurde mittels je einem Analogmanometer pro Adsorber für $0 - 100\,bar(g)$ und einem elektronischen Drucksensor der Firma tecsis GmbH für denselben Druckbereich realisiert. Alle Adsorber sowie der Pufferspeicher sind außerdem mit Überströmventilen gegen Überdruck in eine Sicherheitsleitung hin gesichert.

Zur Messung der Gaszusammensetzung wurden die in Abbildung 3.2 ersichtlichen acht Messpunkte in der Anlage festgelegt, um mithilfe eines Massenspektrometers GSD 300 von Pfeiffer Vacuum eine vollständige Erfassung der prozessrelevanten Konzentrationen zu gewährleisten.

Zur Planung der konkreten Anordnung sowie aller Abmessungen wurde ein umfangreiches CAD-Modell (siehe Abbildung 3.4) der gesamten Anlage inkl. einer vereinfachten Planung der Rohrleitungen erstellt. Auf die vollständige Darstellung von identischen bzw. Rohrstücken ohne Biegung wurde dabei zugunsten der Übersichtlichkeit in Abbildung 3.5 größtenteils verzichtet.



Abbildung 3.3 - Rahmenkonstruktion

In enger Absprache mit der Firma Burde Co Präzisionsarmaturen wurden die zur Verrohrung notwendigen Rohrverschraubungen der Marke Gyrolok® ausgewählt und ebenfalls im CAD-Modell implementiert.

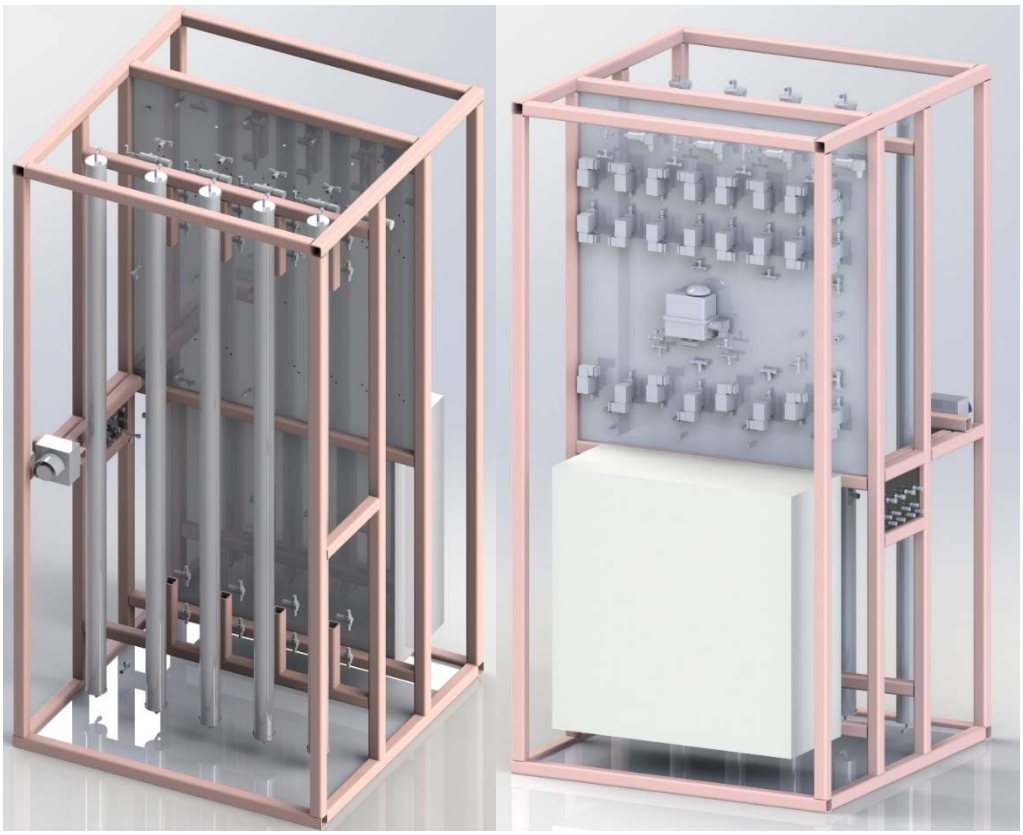


Abbildung 3.4 - Modell der Anlage in Vorder- und Rückansicht (ohne Rohrleitungen)

Die Rahmenkonstruktion in Abbildung 3.3 wurde bereits in einem sehr frühen Projektstadium von DI Dr. techn. Martin Miltner entworfen und im Lauf der Arbeiten weiter angepasst. Die Planung des Schaltschranks zur Steuerung der Anlage wurde von Frau Gulnara Eshmatova durchgeführt. Der zugehörige Schaltplan ist im Anhang unter Abbildung 6.1 abgebildet.

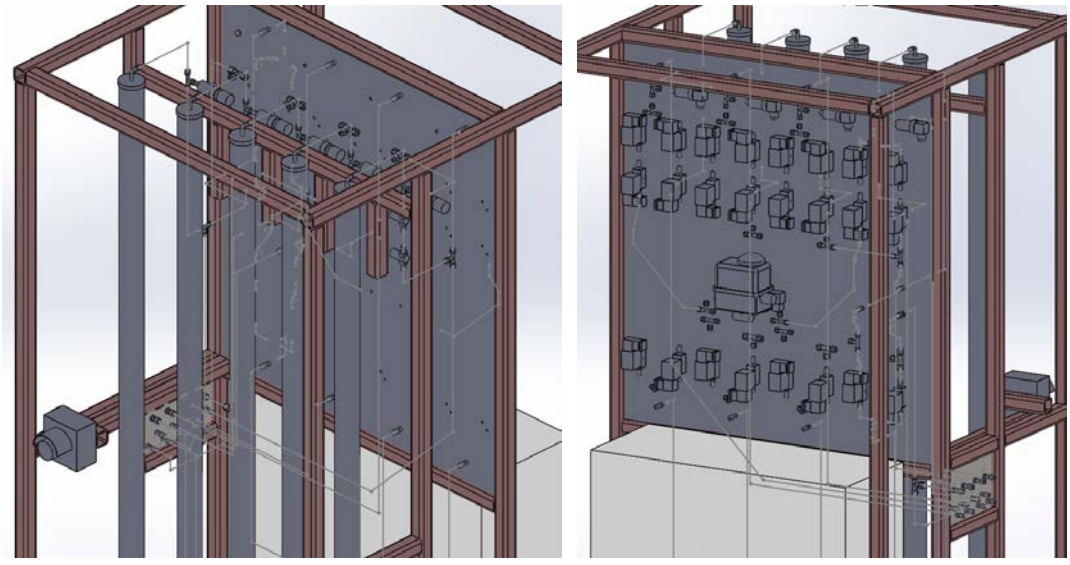


Abbildung 3.5 - Verrohrung im 3D-Modell

Zusätzlich wurden basierend auf den Ventilstellungen gemäß Tabelle 6.1 (siehe Anhang) abgewandelte Versionen des Fließbildes mit den für den jeweiligen Teilschritt auftretenden Gaswegen erstellt, diese sind im Anhang unter Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.13 zu finden.

3.3 Aufbau

Die Rahmenkonstruktion mit den Außenabmessungen $100\,x\,100\,x\,200\,cm$ wurde aus Aluminiumprofilen von Bosch Rexroth mit dem Querschnitt $40\,x\,40\,mm$ gebaut und mittels Gummirollen transportfähig gemacht. Zur Stabilisierung der Konstruktion wurde eine massive Bodenplatte mit einer Dicke von $8\,mm$ eingezogen (siehe Abbildung 3.7). Die Aufhängung des Schaltschrankes erfolgte an zwei Querstreben in der Rahmenkonstruktion und zur Montage der Ventile, Drucksensoren und des Proportionalventils wurde eine $3\,mm$ starke verzinkte Stahlplatte gemäß der Fertigungszeichnung in Abbildung 3.6 mit Bohrungen versehen und eingebaut.

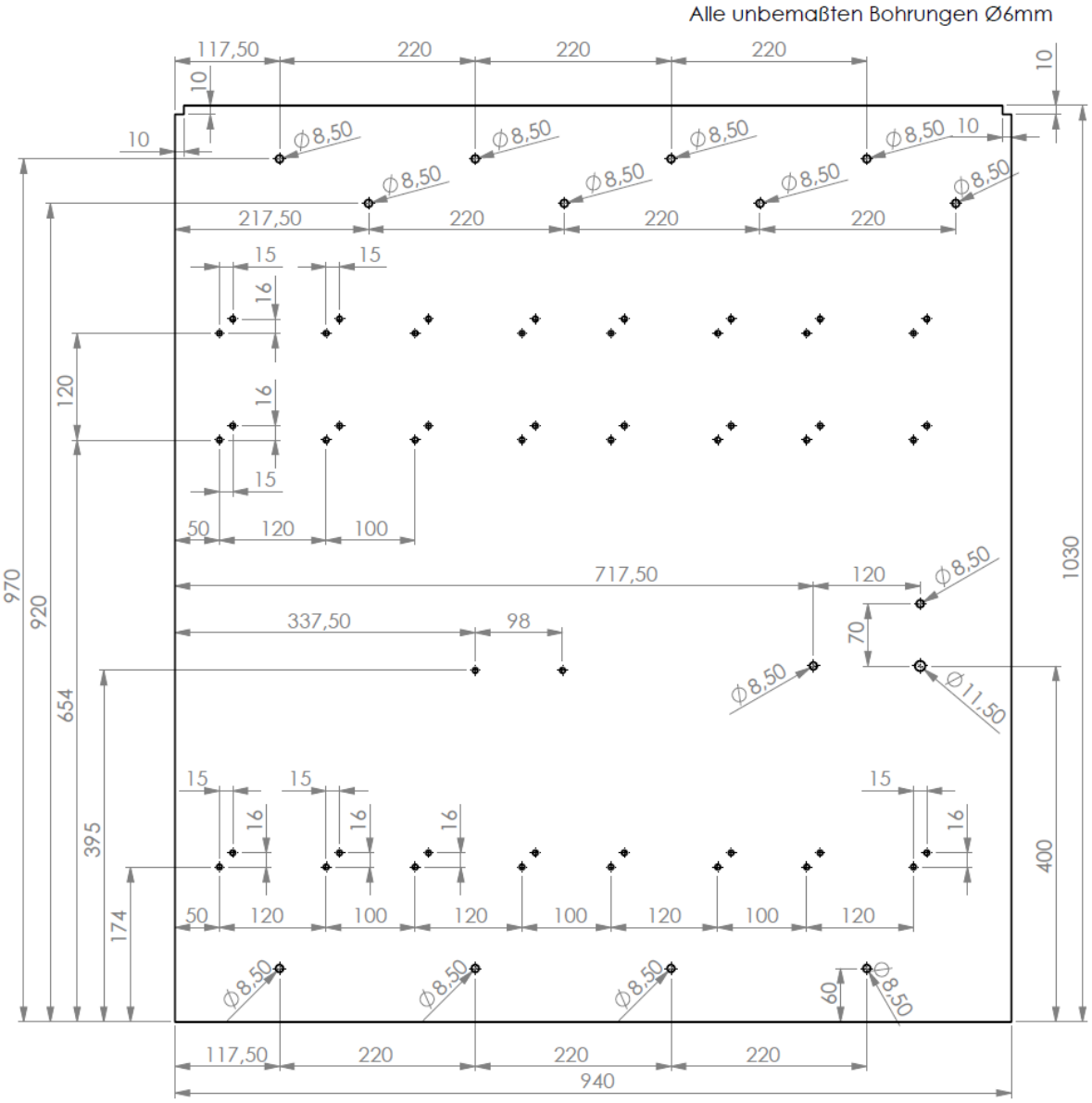


Abbildung 3.6 - Fertigungszeichnung Zwischenplatte

Die Montageplatte im Schaltkasten wurde ebenfalls mit Bohrungen versehen, um alle Komponenten laut Schaltplan aufnehmen zu können (siehe Abbildung 3.9).



Abbildung 3.7 - Rahmenkonstruktion mit Schaltkasten von links und hinten

Nach dem Anschluss der elektrischen Komponenten erfolgte eine erste elektrische Inbetriebnahme und eine Überprüfung der Funktionalität, vor allem der Sicherheitsfunktionen und des Not-Aus-Tasters, welcher an der Vorderseite gut erreichbar angebracht wurde. Anschließend wurden die Ventile und Drucksensoren montiert, im Falle einer zweireihigen Ausführung direkt mit Rohrleitungen verbunden, verkabelt und angeschlossen (siehe Abbildung 3.8 und Abbildung 3.10).

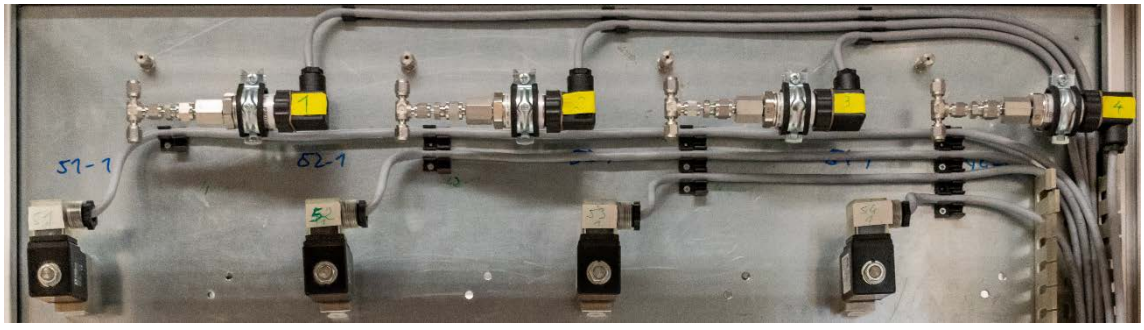


Abbildung 3.8 - Drucksensoren und Ventile

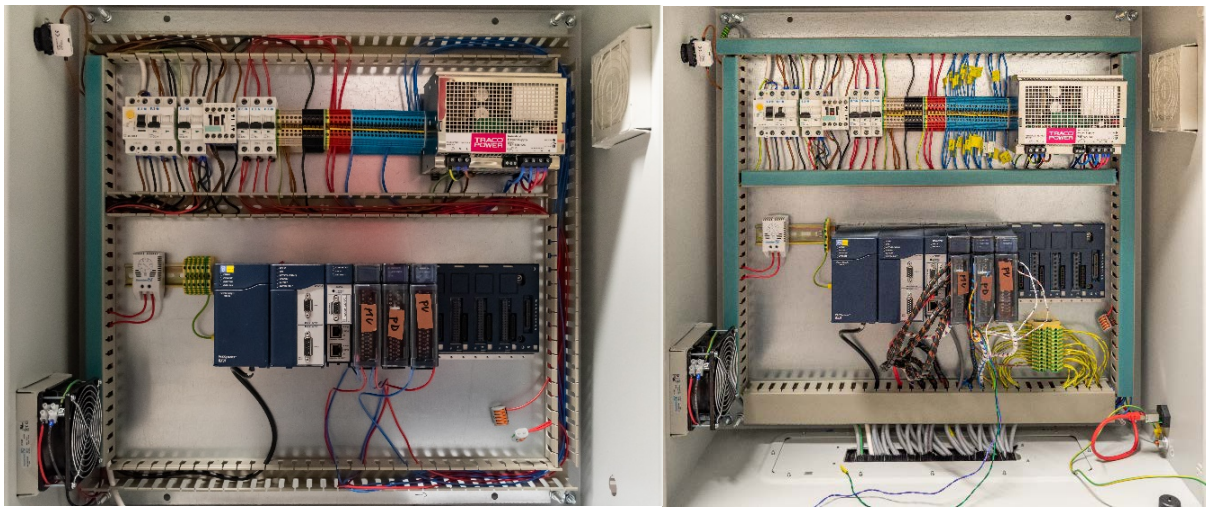


Abbildung 3.9 - Schaltschrank vor und nach Anschließen aller Ventile und Sensoren

Wie in Abbildung 3.9 zu sehen, wurde ein zusätzlicher Klemmenblock für die Erdung der Ventile und der Abschirmung der jeweiligen Kabel angebracht.

Sämtliche Rohrleitungen mussten unter Berücksichtigung der scheinbaren Längenänderung beim Biegen zugeschnitten, entgratet, mit Stickstoff von eventuellen Spänen freigespült und mithilfe eines Biegewerkzeuges in die gewünschte Form gebogen werden.

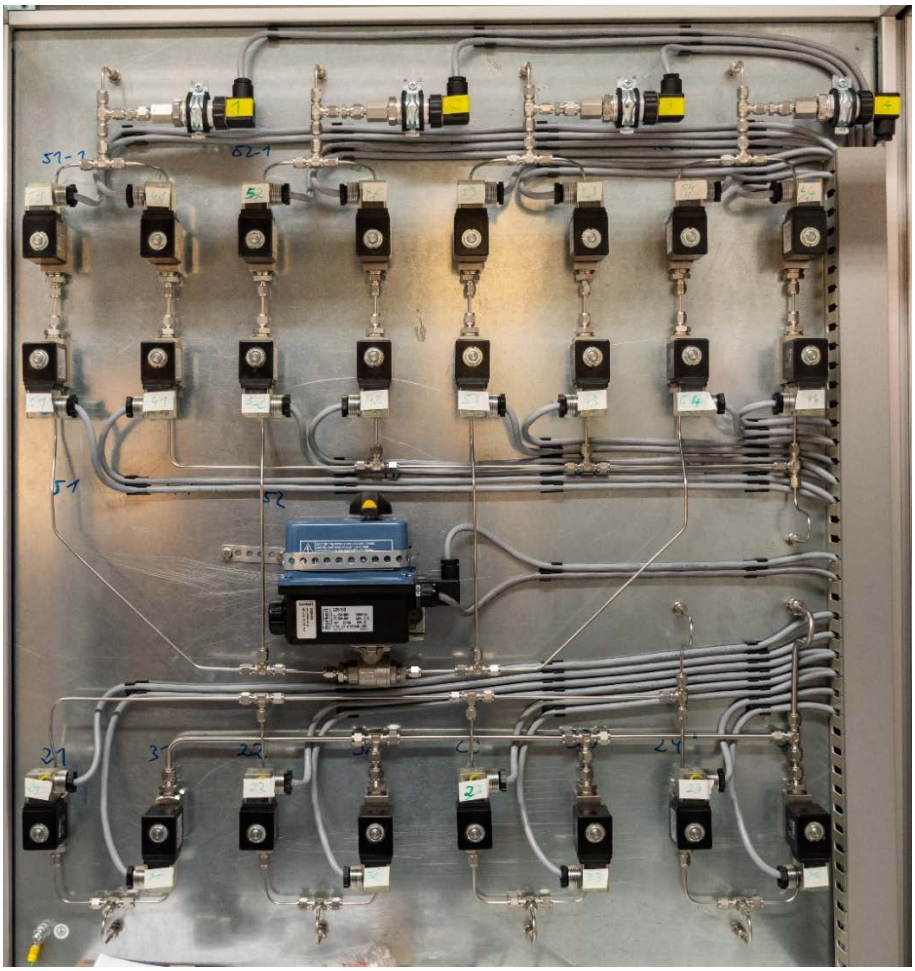


Abbildung 3.10 - fertige Rückseite der Anlage

Beim Einbau der Rohrleitungsteile war besonders auf eine geeignete Reihenfolge zu achten, um kollineare Teile überhaupt in die vorgesehenen Öffnungen der Verschraubungen einführen zu können (siehe die waagrechten Rohrleitungen im unteren Bereich von Abbildung 3.10).

Für die unteren Enden der Adsorber wurden Stützhülsen mit einer Nut versehen, in welche ein Lochblech aus Edelstahl mit einer Maschenweite von $3\ mm$ und ein Edelstahlgewebe mit einer Feinheit von $0{,}5\ mm$ eingeklebt wurden, um eine Auflage für das Adsorbens zu bieten. Dies soll zusätzlich sicherstellen, dass das Gas ungehindert in den Adsorber einströmen und annähernd gleichmäßig in das Festbett eintreten kann. Das Adsorber-Festbett aus von der Firma Donau Carbon GmbH freundlicherweise kostenlos zur Verfügung gestellter pelletierter Aktivkohle vom Typ Supersorbon K 40, wurde von oben in die Adsorber gefüllt und mit einer Schicht Glaswolle abgedeckt, um auch einen Austrag nach oben zu verhindern.

Die mit einem Gewinde versehenen Enden der Adsorber wurden mit passenden Gewindekappen verschlossen, in denen durch eine Gewindebohrung die Winkelreduzierverschraubungen eingeschraubt und mit Loctite 586 gesichert wurden. An der Innenseite wurde eine ringförmige Teflondichtung mithilfe einer eigens angefertigten Aluminiumscheibe gekammert, um ein ausweichendes Fließen der Dichtung zu verhindern. Die Scheibe wird durch eine Flachmutter an die Gewindekappe gedrückt, mit welcher auch die Winkelreduzierverschraubung gekontert wird. Die beschriebene Anordnung ist in untenstehender Abbildung 3.11 dargestellt.

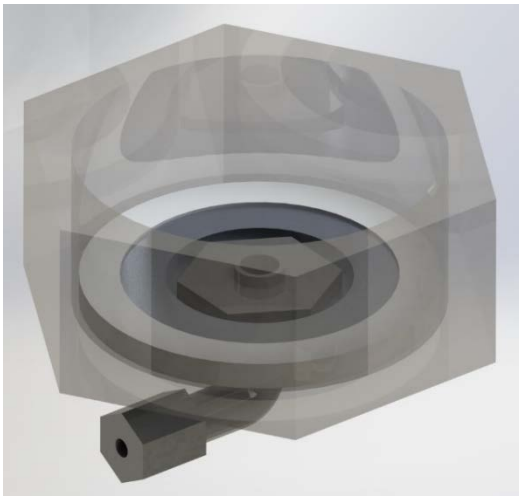


Abbildung 3.11 -Baugruppe der Verschlusskappe mit Dichtung, Kammerscheibe, Winkelreduzierverschraubung und Flachmutter

3.3.1 Druck- und Druckhaltetests

Um die Druckfestigkeit der Adsorber zu bestätigen, wurde einer davon mit Wasser gefüllt und außerhalb der Anlage auf $120\ bar(g)$ aufgedrückt. Wird die Differenzbeladung n_{Diff,CH_4-AC} nach Abschnitt 3.1.2 bei konstantem Desorptionsdruck $p_{des} = 1\ bar\ (g)$, wie in Abbildung 3.12 zu sehen, über dem Adsorptionsdruck p_{ads} aufgetragen, wird erkennbar, dass mit steigendem Druck die Kapazität der Anlage nur mehr wenig zunimmt. Aus diesem Grund wurde ein deutlich unter dem ursprünglichen Auslegungsdruck gelegener höchstzulässiger Betriebsdruck von

maximal $30\ bar(g)$gewählt und auf diesem ein weiterer Drucktest bzw. Druckhaltetest mit Helium über eine Dauer von ca. 14 Tagen durchgeführt. Helium wurde aufgrund seiner geringen Atomgröße als nicht brennbarer Ersatz zu Wasserstoff gewählt, um im Falle einer Undichtheit kein brennbares Gasgemisch vorliegen zu haben.

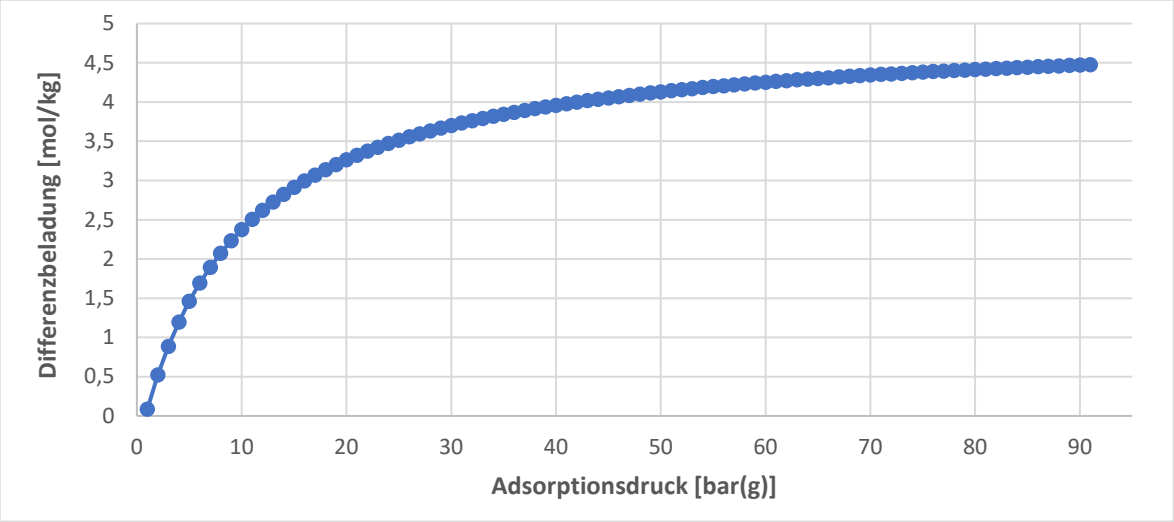


Abbildung 3.12 - Differenzbeladung in Abhängigkeit vom Adsorptionsdruck

Dabei wurde, wie in Abbildung 3.13 erkennbar, auch die Umgebungstemperatur aufgenommen, um temperaturbedingte Druckschwankungen beurteilen zu können. Temperatursprünge sind im entsprechenden Druckverlauf gut zu sehen, können aber im Schnitt vernachlässigt werden. Der relativ konstante Druckverlust betrug $\frac{\Delta p}{t} = -6{,}16 * 10^{-5}\ \frac{bar}{min}$, was einem Gesamtdruckverlust über die Versuchsdauer von $\Delta p = -1{,}22\ bar$, bzw. einem stündlichen Druckverlust von $\frac{\Delta p}{t} = -3{,}7\ \frac{mbar}{h}$ entspricht. Dieser Wert ist ausreichend klein, um bei den angestrebten Betriebsdrücken von einem dichten System sprechen zu können.

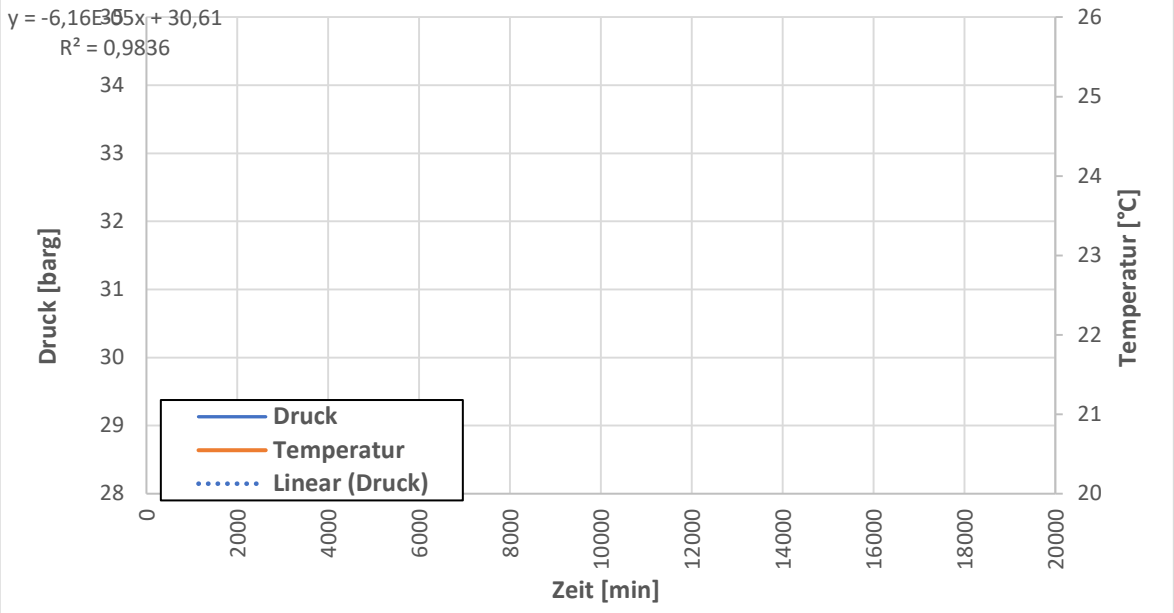


Abbildung 3.13 - Druckverlauf des Druckhaltetests von 3.07.2018 bis 17.07.2018

3.4 Steuerung

Die Ansteuerung der Ventile und die Messdatenerfassung erfolgt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) Typ Rx3i von General Electrics. Diese wurde in Cimplicity Version 10.00 mit einer grafischen Benutzeroberfläche erweitert, um die Bedienung der Anlage durch einen Endanwender per PC zu ermöglichen.

Das Steuerkonzept stützt sich dabei auf Tabelle 6.1 mit den 12 Teilschritten und den zugehörigen Betriebszuständen der einzelnen Adsorber sowie den entsprechenden Ventilstellungen

3.4.1 SPS-Steuerung

In Proficy Machine Edition v9.00 wurde eine Steuerlogik für die aus mehreren Modulen bestehende SPS (siehe Abbildung 3.9) erstellt. Neben dem Netzgerät und einer Ethernet-Schnittstelle, bietet die SPS noch eine CPU und 3 Module zum Senden und Empfangen von digitalen oder analogen Signalen.

In der Programmiersoftware werden mithilfe von sogenannten Convertern werden die logischen Ein- und Ausgänge (für analoge oder digitale Signale) der SPS mit den entsprechenden Variablen des Steuerprogramms verknüpft und im Falle eines Arrays die jeweiligen Elemente zugewiesen. Dafür werden drei Converter verwendet:

- Analog-Input (AI) Converter

  Dieser weist den Softwarevariablen die Werte der analogen Messsignale zu
- Analog-Output (AO) Converter

  Dieser weist den analogen Ausgangssignalen den Wert der entsprechenden Softwarevariablen zu
- Digital-Output (DO) Converter

  Dieser weist den digitalen Ausgangssignalen den bool'schen Wert der entsprechenden Softwarevariablen zu

```
Druck_1[0]:=AI_0001;
Druck_1[1]:=0.0;                  //unterer Messbereich
Druck_1[2]:=100.0;                //oberer Messbereich
Druck_1[3]:=0.005*Druck_1[2];     //Messfehler
Druck_1[4]:=0.0;                  //unbelegt
Druck_1[5]:=0.0;                  //unbelegt
Druck_1[6]:=2.0;                  //Einheit (2.0=bar)

PV_IST[0]:=AI_0005;
PV_IST[1]:=0.0;                   //unterer Messbereich
PV_IST[2]:=100.0;                 //oberer Messbereich
PV_IST[3]:=4.0;                   //Einheit 4.0=%
```

Abbildung 3.14 - Ausschnitt des AI-Converters

Abbildung 3.14 zeigt einen Ausschnitt des AI-Converters, in dem den in der Steuerung definierten Variablen die entsprechenden Analogeingänge der SPS und damit die Messwerte

zugewiesen werden. Zu sehen sind die Variablenzuweisung, Festlegung des Messbereichs, Berechnung des Fehlers aufgrund der Herstellerangaben des Drucksensors und Angabe der Einheit des Messwertes, sowie die Ist-Wert-Rückgabe des Proportionalventils mit den Extremwerten und der Einheit.

Die Steuerung besteht aus einer Vielzahl von Programmblöcken (Zeilencode = Structured Text ST und Kontaktplänen = Ladder Diagram LD) in mehreren Ebenen. In erster Instanz werden im Kontaktplan „_MAIN“ (Abbildung 3.15) alle weiteren Programmblöcke aufgerufen.

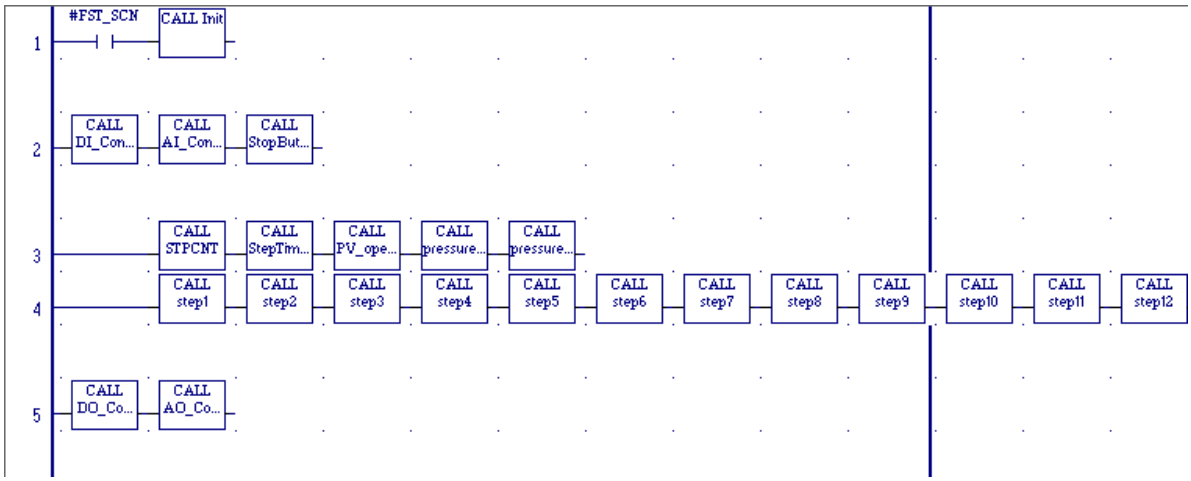


Abbildung 3.15 - LD-Block "_MAIN" mit den CALL-Funktionen für alle weiteren Programmblöcke

In der ersten Stufe („Rung“) wird mit dem Block „Init“ der Ruhezustand der Anlage aufgerufen, in dem alle Ventile geschlossen und sämtliche Steuervariablen auf einen Stoppzustand gesetzt werden. Nach dem Aufrufen der Input-Converter in der zweiten Stufe wird der Block „StopButton“ aufgerufen, in welchem die Schaltzustände bzw. Funktionen der Schaltflächen „Stop“, „Pressurize System“ und „Manual Operation“ festgelegt sind. In der dritten Stufe folgen die wesentlichen Programmblöcke für die Ablaufsteuerung, in der vierten die Schaltzustände der einzelnen Schritte eines Zyklus und in der letzten Stufe die Output-Converter.

Jedem Betriebszustand (=Schritt) der Anlage im laufenden Betrieb sind im entsprechenden Structured Text-Block verknüpft mit einem Index die jeweiligen Ventilstellungen definiert. Jeder Schritt ist somit fest an einen bestimmten Indexwert gebunden und wird nur ausgeführt, wenn dieser Wert auftritt. Im LD-Block „STPCNT“ wird der Wert dieses Index, wie in Abbildung 3.16 zu sehen, generiert. Dazu zählt ein Timer die Zeit seit dem letzten Schaltimpuls und vergleicht diese mit der vom Benutzer über die grafische Oberfläche eingegebenen Schrittzeit. Wird diese erreicht, wird eine Softwarespule aktiviert, welche einen Impuls für das Zurücksetzen der gezählten Zeit und gleichzeitig eine Erhöhung der Schrittnummer über einen Zähler dient. Ist ein Zyklus aus 12 Schritten abgeschlossen, wird auch dieser Zähler wieder zurückgesetzt und ein weiterer Zähler erhält einen Impuls und kann somit die bereits abgeschlossenen Zyklen zählen.

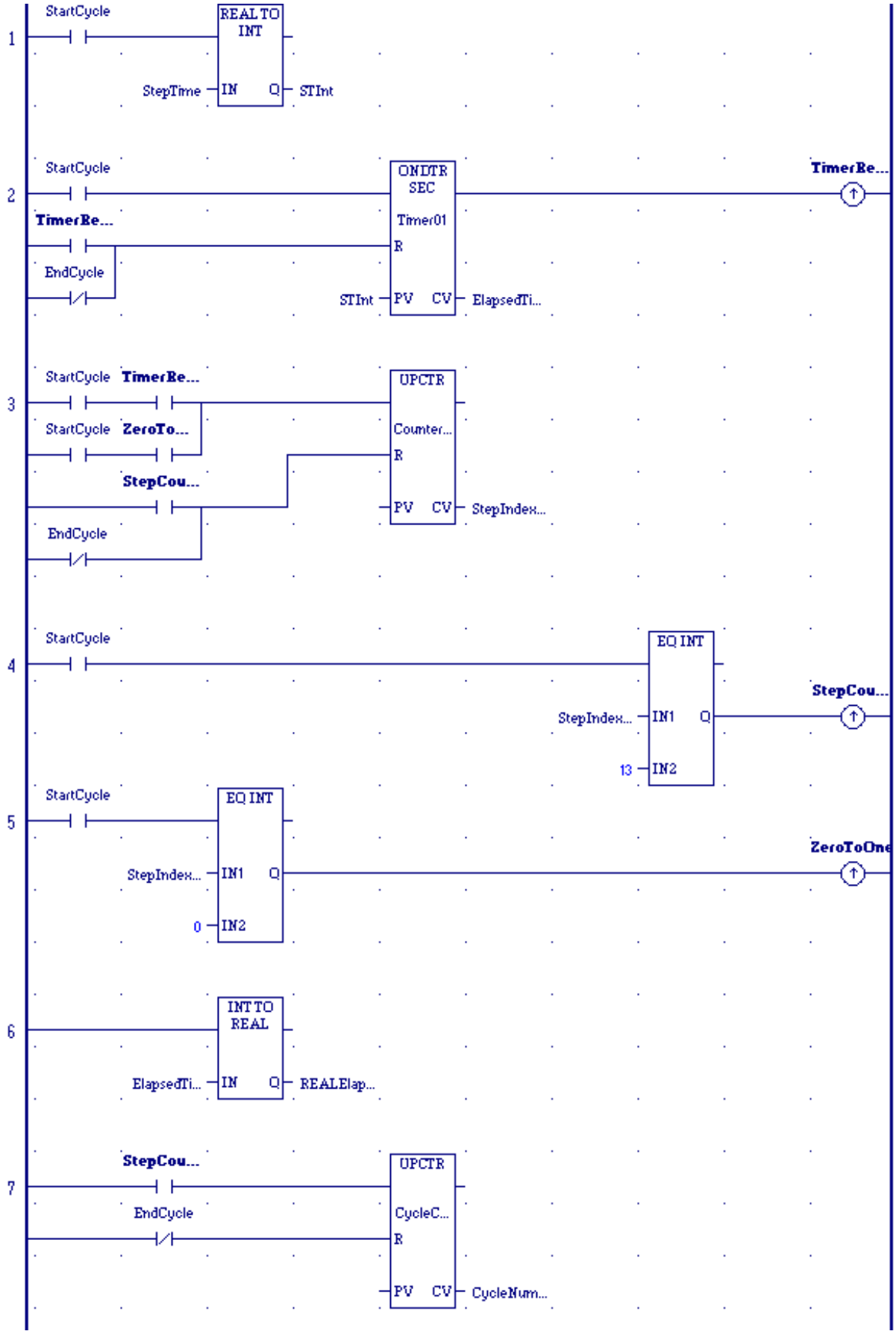


Abbildung 3.16 – LD-Block „STPCNT“ zur Generierung des Schritt-Index

Durch Abrufen des Schrittindex werden in den Blöcken „step1“ bis „step12“ (siehe Abbildung 6.14 bis Abbildung 6.25) die einzelnen Zustände aufgerufen und die Ventile entsprechend geschalten, sowie die Zustandsbezeichnung der einzelnen Adsorber während dieses Schrittes erstellt und die im aktuellen Zyklus vergangene Zeit berechnet.

Die anfangs rein nach der Schrittnummer erfolgte Schaltung der Ventile wurde später in den relevanten Punkten um eine Regelung, basierend auf dem aktuellen Druck, ergänzt, um diesen während eines Druckausgleichvorganges nicht zu schnell bzw. zu stark sinken zu lassen. Dazu wurde eine einfache Schaltverzögerung von $8\ Sekunden$ nach Über- bzw. Unterschreitung eines Schwellenwertes eingeführt (vgl. Abbildung 3.17, sowie Abbildung 6.14 bis Abbildung 6.25).

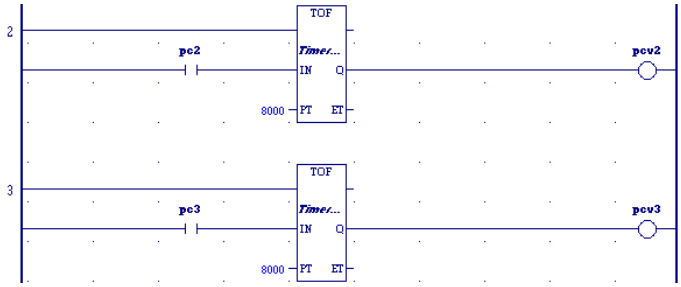


Abbildung 3.17 - Zeitverzögerung der Druckregelung

Die Funktion der noch nicht näher erklärten relevanten Programmblöcke sei im Folgenden kurz zusammengefasst:

- StepTimeSet

  Legt die Dauer des aktuellen Schrittes basierend auf der Benutzereingabe und des aktuellen Schrittindex fest und berechnet die Zyklusdauer
- Pressure_control

  Realisiert die Verzögerung der Druckregelung durch Verwendung von zwei Hilfsvariablen, die bei Bedarf in den einzelnen Schritten gesetzt bzw. abgefragt werden

Die Funktion der beiden Blöcke „pressure levels“ und „PV_openings“ im Entwicklungsstadium wurde später durch eine Benutzereingabe über die grafische Oberfläche ersetzt. Im Anhang ist unter Tabelle 6.2 eine Auflistung aller Variablen mit den wichtigsten Parametern zu finden.

3.4.2 Grafische Benutzeroberfläche

Die Bedienoberfläche in Abbildung 3.18 bietet dem Benutzer die Möglichkeit zur Eingabe der Betriebsparameter und Überwachung der Funktion. Sie besteht aus einem vereinfachten Fließbild der Anlage in dem durch farbliche Akzente die aktiven Ein- und Ausgänge sowie die Zustände der Ventile hervorgehoben werden. Neben einer Druckanzeige kann auch der aktuelle Schritt bzw. Zustand des jeweiligen Adsorbers abgelesen werden. Im rechten Teil des Hauptfensters sind zwei Spalten, in welchen einerseits die Schrittzeiten eingegeben werden können und andererseits die Zykluszeit daraus berechnet wird, sowie der Fortschritt im aktuellen Schritt bzw. Zyklus abgelesen werden kann. Die äußerste Spalte gibt dem Benutzer wichtige Informationen zum Betrieb und weist eine Kontrollleuchte für die Zyklusautomatik auf.

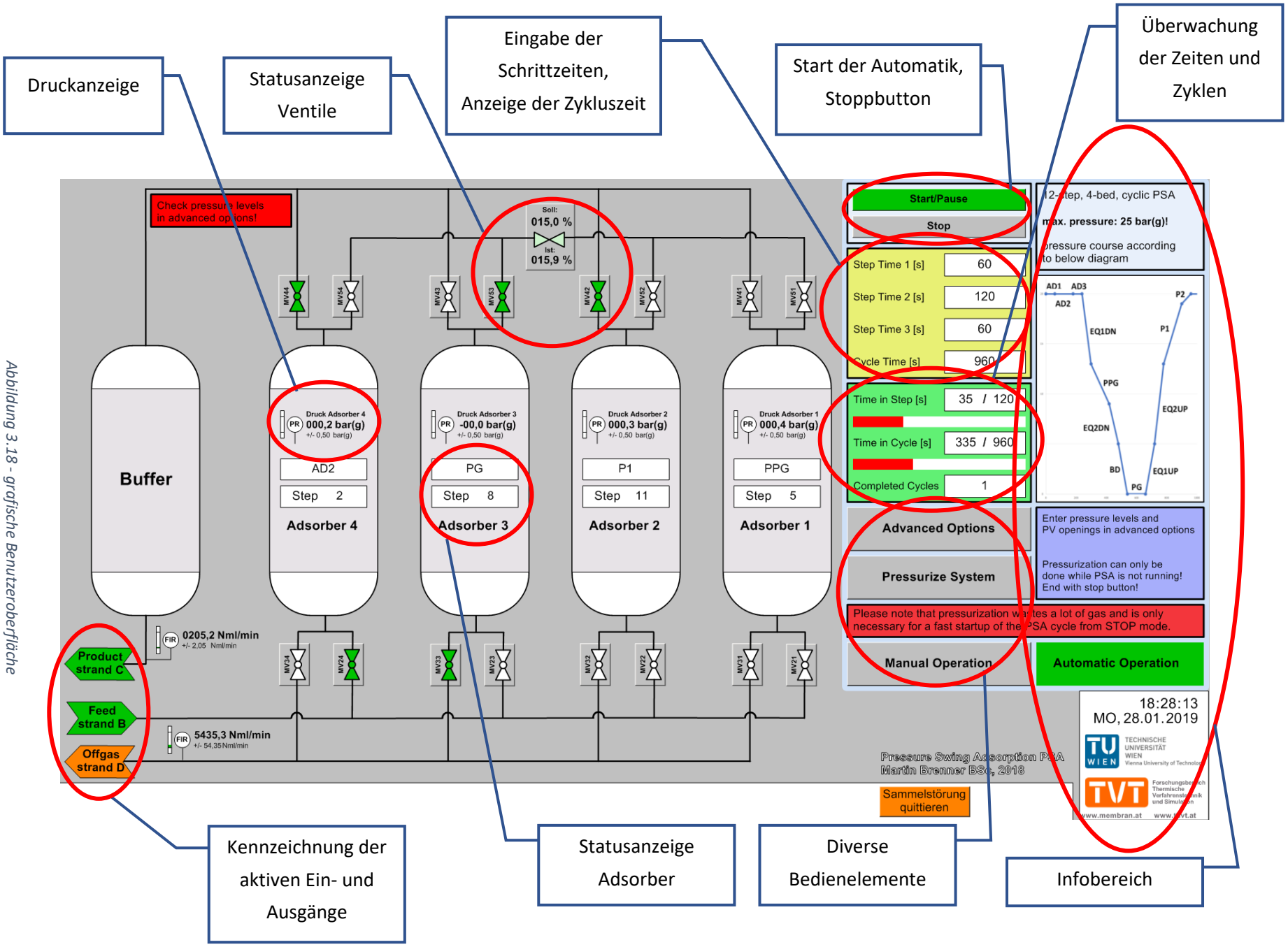


Abbildung 3.18 - grafische Benutzeroberfläche

Gemäß des Druckverlaufsdiagrammes (vgl. Abbildung 2.15) können in diesem Fenster auch die Druckniveaus der einzelnen Schritte festgelegt werden und am rechten Bildrand werden die detaillierten Messdaten der Definer, welche zur Volumenstrommessung des Offgas- und Produktgasstromes zusätzlich eingebunden werden können, angezeigt. Die gemessenen Durchflüsse selbst sind im Hauptfenster (Abbildung 3.18) ebenfalls zu finden.

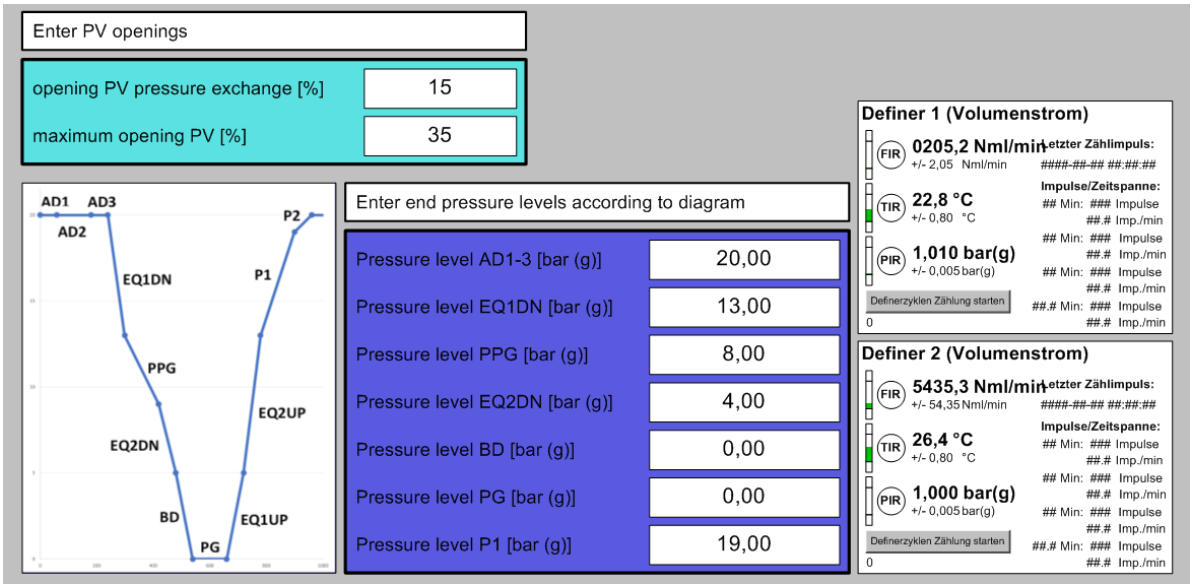


Abbildung 3.19 - Fenster "Advanced Options"

3.5 Nachrechnung der tatsächlichen Ausführung

Da die tatsächliche Ausführung in den Abmessungen und Betriebsparametern von der ursprünglichen Auslegung abweicht, wurde die Berechnung mit den neuen Werten wiederholt m die theoretische Kapazität und Temperaturerhöhung der Anlage zu bestimmen.

3.5.1 Abschätzung der Kapazität der Anlage

Die Adsorber wurden durchschnittlich mit $1565\ g$ Aktivkohle befüllt, die laut Datenblatt der Firma Donau Carbon GmbH eine Schüttdichte von $300 - 550\ \frac{kg}{m^3}$ aufweist. Aus dem Vergleich zwischen eingefülltem Volumen von $3{,}7\ l$ und der eingewogenen Masse wurde aufgrund des sorgfältigen Füllvorgangs eine relativ hohe Schüttdichte von durchschnittlich $423\ \frac{kg}{m^3}$ erreicht. Die einzelnen Einwaagen und Schüttdichten sind in Tabelle 3.3 aufgelistet

Tabelle 3.3 - Füllgewicht und Schüttdichte in den Adsorbern

	Füllgewicht [g]	**Schüttdichte [mg/m^3]**
Adsorber 1	1560,76	421,83
Adsorber 2	1563,16	422,48
Adsorber 3	1549,56	418,80
Adsorber 4	1587,09	428,94

Anhand der Langmuir-Gleichung kann aus der durchschnittlichen Schüttdichte die theoretische Beladungskapazität der befüllten Adsorber bei den neuen Betriebsbedingungen ermittelt

werden. Es wird von der bereits im Abschnitt 3.1.2 angenommenen Temperaturerhöhung von $\Delta T = 20\ K$ ausgegangen, woraus sich nach Walter (2003, S. 115) bei $T_{ads} = 50\ °C = 323{,}15\ K$ und $T_{des} = 30\ °C = 303{,}15\ K$ die monomolekulare Beladung und der Langmuir-Faktor folgendermaßen ergeben:

$$T_{ads} = 323{,}15\ K:\ \ n_{m,ads} = 5{,}4178\ \frac{mol\ CH_4}{kg\ Aktivkohle};\ b_{ads} = 0{,}1549\ \frac{1}{bar}$$

$$T_{des} = 303{,}15\ K:\ \ n_{m,des} = 6{,}8042\ \frac{mol\ CH_4}{kg\ Aktivkohle};\ b_{des} = 0{,}09942\ \frac{1}{bar}$$

Bei einem Adsorptionsdruck von $p_{ads} = 30\ bar(g) = 31\ bar(a)$ und einem Desorptionsdruck von $p_{des} = 0\ bar(g) = 1\ bar(a)$ kann die Gleichgewichtsbeladung von Methan an Aktivkohle für beide Vorgänge bei einem Gasgemisch aus $70\ Vol.-\%$ CH_4 und $30\ Vol.-\%$ H_2 berechnet werden:

$$n_{ads} = n_{m,ads} * \frac{b * y_{CH_4} * p_{ads}}{1 + b * y_{CH_4} * p_{ads}} \tag{3.23}$$

$$n_{des} = n_{m,des} * \frac{b * y_{CH_4} * p_{des}}{1 + b * y_{CH_4} * p_{des}} \tag{3.24}$$

$$n_{ads} = 5{,}4178\ \frac{mol}{kg} * \frac{0{,}1549\ bar^{-1} * 0{,}7 * 31\ bar}{1 + 0{,}1549\ bar^{-1} * 0{,}7 * 31\ bar} = 4{,}1758\ \frac{mol}{kg} \tag{3.25}$$

$$n_{des} = 6{,}8042\ \frac{mol}{kg} * \frac{0{,}09942\ bar^{-1} * 0{,}7 * 1\ bar}{1 + 0{,}9942\ bar^{-1} * 0{,}7 * 1\ bar} = 0{,}4427\ \frac{mol}{kg} \tag{3.26}$$

Aus der Differenz ergibt sich analog zu Abschnitt 3.1.2 die unter diesen Bedingungen mögliche Differenzbeladung

$$n_{Diff} = n_{ads,CH_4-AC} - n_{des,CH_4-AC} = 4{,}1758\ \frac{mol}{kg} - 0{,}4427\ \frac{mol}{kg} = 3{,}7331\ \frac{mol\ CH_4}{kg\ Aktivkohle} \tag{3.27}$$

Wird dieser Wert mit der Masse der eingefüllten Aktivkohle multipliziert, erhält man die durchschnittlich pro Adsorber bei monomolekularer Bedeckung aufgenommene Stoffmenge an Methan:

$$n_{CH_4} = n_{Diff} * m_{AC} = 3{,}7331\ \frac{mol\ CH_4}{kg\ Aktivkohle} * 1{,}565\ kg\ Aktivkohle = 5{,}843\ mol\ CH_4 \tag{3.28}$$

Und durch Multiplikation mit der molaren Masse von Methan $M_{CH_4} = 16{,}04\ \frac{g}{mol}$ die durchschnittlich aufgenommene Masse an Methan in einem Adsorber:

$$m_{CH_4} = n_{CH_4} * M_{CH_4} = 5{,}843\ mol * 16{,}04\ \frac{g}{mol} = 93{,}71\ g \tag{3.29}$$

Unter Verwendung des auf Seite 27 bestimmten Stoffstromes an Methan kann aus der Beladungskapazität die theoretische Adsorptionszeit in einem Zyklus bestimmt werden:

$$t_{Ads} = \frac{n_{CH_4}}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{5{,}843\ mol}{7{,}809\ \frac{mol}{h}} = 0{,}748\ h = 46{,}52\ min = 2693\ s \qquad (3.30)$$

Da ein Durchbruch von Methan ins Produkt nicht erwünscht ist, die Betthöhe mit einem Sicherheitsfaktor behaftet ist und in einem realen Adsorber nicht von perfekten Bedingungen ausgegangen werden darf, ist dieser Wert im Vergleich zu den gewünschten $16\ min$ als sehr gut einzustufen und bietet ausreichend Zeitreserven.

Die Ergebnisse der Gleichungen 3.28 bis 3.30 sind in Tabelle 3.4 nochmal für die einzelnen Adsorber basierend auf deren jeweiligem Füllgewicht zusammengestellt.

Tabelle 3.4 - Kapazität und Adsorptionszeit der einzelnen Adsorber

Adsorber	Füllgewicht[g]	Kapazität [mol]	Kapazität [g]	Adsorptionszeit[s]
1	1560,76	5,826	93,46	2686
2	1563,16	5,835	93,60	2690
3	1549,56	5,785	92,79	2667
4	1587,09	5,925	95,03	2731

3.5.2 Abschätzung der Temperaturerhöhung im Adsorberbett

Die Temperaturänderung während dem Adsorptionsvorgang ist abhängig von der Adsorptionsenthalpie, der Gleichgewichtsbeladung, der Beladungsdifferenz, der spezifischen Wärmekapazitäten des Gasgemisches und des Adsorbens, sowie des Gasmengenanteils der betrachteten Komponente im Gemisch nach dem folgenden Zusammenhang, welcher aus einer Energiebilanz hergeleitet wurde (siehe Kast 1988, S. 160):

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{(n_{ads} - n_{des}) * h_{ads}}{\frac{n_{max}}{y_{CH_4}} * c_{P,Feed} - c_{P,AC}} \qquad (3.31)$$

Hierin ist n_{max} die Gleichgewichtsbeladung während des Adsorptionsvorganges $n_{max} = n_{ads} = 4{,}1758\ \frac{mol}{kg}$. Die spezifische Wärmekapazität des Feedgases ergibt sich aus dessen Zusammensetzung mit $c_{P,CH_4} = 2250\ \frac{J}{kg*K}$ und $c_{P,H_2} = 14.360\ \frac{J}{kg*K}$ (Anton Schweizer, zuletzt geprüft am 08.01.2019) mit den Massenbrüchen der beiden Komponenten:

$$w_{CH_4} = \frac{y_{CH_4} * M_{CH_4}}{\sum_{n=1}^{2}(y_n * M_n)} = \frac{0{,}7 * 16{,}04\ \frac{g}{mol}}{0{,}7 * 16{,}04\ \frac{g}{mol} + 0{,}3 * 1{,}01\ \frac{g}{mol}} = 0{,}974 \qquad (3.32)$$

$$w_{H_2} = \frac{y_{H_2} * M_{H_2}}{\sum_{n=1}^{2}(y_n * M_n)} = \frac{0{,}3 * 1{,}01\ \frac{g}{mol}}{0{,}7 * 16{,}04\ \frac{g}{mol} + 0{,}3 * 1{,}01\ \frac{g}{mol}} = 0{,}0263 \qquad (3.33)$$

$$c_{P,Feed} = w_{CH_4} * c_{P,CH_4} + w_{H_2} * c_{P,H_2}$$
$$= 0{,}974 * 2250\ \frac{J}{kg*K} + 0{,}0263 * 14.360\ \frac{J}{kg*K} = 2568{,}214\ \frac{J}{kg*K} \qquad (3.34)$$

Durch Einsetzen von $c_{P,AC} = 840\ \frac{J}{kg*K}$ und $h_{ads} = 235.200\ \frac{J}{kg}$ (Walter 2003), sowie $y_{CH_4} = 0{,}7$ und den obigen Werten für n_{ads} und n_{des} ergibt sich die Temperaturdifferenz nach Gleichung 3.31 zu:

$$\Delta T = \frac{\left(4{,}1758\ \frac{mol}{kg} - 0{,}4427\ \frac{mol}{kg}\right) * 235.200\ \frac{J}{kg}}{\frac{4{,}1758\ \frac{mol}{kg}}{0{,}7} * 2568{,}214\ \frac{J}{kg*K} - 840\ \frac{J}{kg*K}} = 60{,}63\ K \qquad (3.35)$$

Dieser rechnerische Wert ist zwar deutlich höher als ursprünglich in der Auslegung angenommen, jedoch auf die vollständige Adsorption im gesamten Festbett bei $31\ bar(g)$ bezogen. Wie bereits bei der theoretischen Durchbruchzeit ist hier der Sicherheitsfaktor und die kürzere tatsächliche Adsorptionszeit zu berücksichtigen, wodurch auf die ursprüngliche Dimensionierung nach Walter (siehe Abschnitt 3.1.2) bezogen mit der gewählten Ausführung eine wesentlich geringere tatsächliche Temperaturerhöhung zu erwarten ist und die ursprüngliche Annahme von $\Delta T = 20\ K$ als ausreichend genau angesehen werden kann. Die tatsächliche Ausführung und die Ergebnisse für Walter unter Abschnitt 3.1.3 unterscheiden sich ca. um den Faktor 4, weshalb sogar eine geringere Temperaturschwankung zu erwarten ist.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Funktion der Anlage und Übereinstimmung der Auslegungsberechnungen mit den realen Verhältnissen wurde anhand von mehreren Versuchen überprüft. Dazu wurden einerseits für jeden Adsorber zwei Durchbruchskurven aufgenommen und andererseits ein Vollbetrieb der Zyklusautomatik mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Sämtliche Versuche wurden bei einem Feeddruck von $p_{Feed} = p_{Ads} = 8\,bar(g)$ durchgeführt, welcher durch das Proportionalventil der HylyPure®-Gasmischstation gehalten wurde. Dazu wurde die Druckwechseladsorptionsanlage anstatt des Einzeladsorbers in den bestehenden Versuchsaufbau gemäß Abbildung 4.1 eingebunden. Eine detailliertere Darstellung der bestehenden Anlage ist zusätzlich im Anhang unter Abbildung 6.27 zu finden.

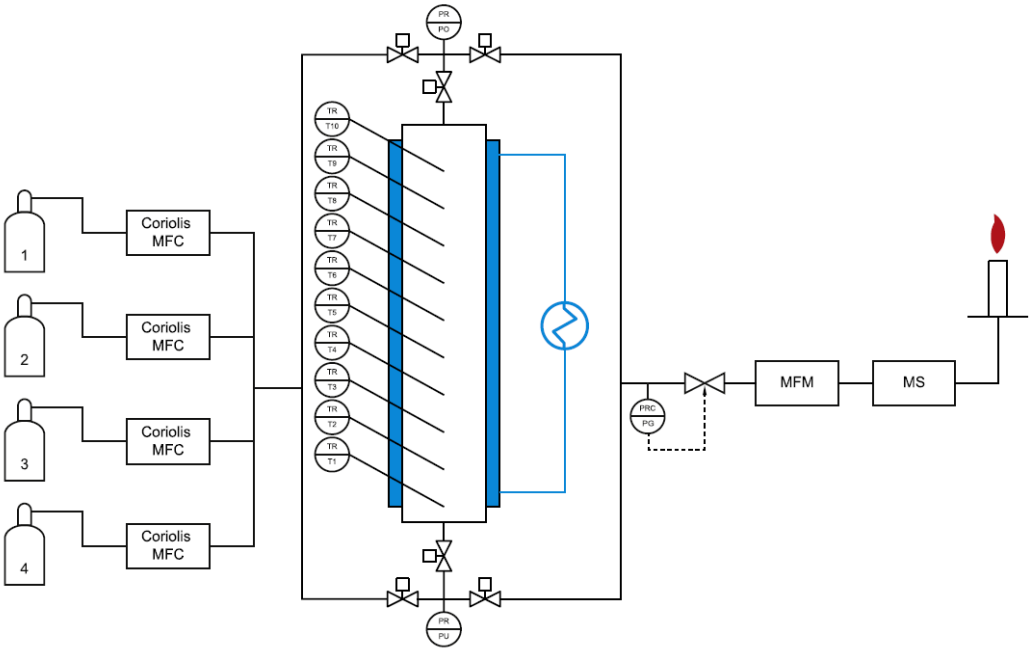


Abbildung 4.1 - Schema der Gasmischstrecke mit Einzeladsorber der bestehenden HylyPure®-Anlage (Liemberger 2018)

Zum Betrieb der Druckwechseladsorptionsanlage wurde diese an die HylyPure®-Gasmischstation angeschlossen und über diese auf dem gewünschten Druckniveau mit Feedgas-Volumenstrom von $\dot{V}_{Feed} = 250\ \frac{Nl}{h}$ versorgt.

4.1 Durchbruchskurven

Da die Durchbruchszeit vom Druckniveau abhängig ist, wurde analog zu Abschnitt 3.5.1 eine Berechnung für den Betriebsdruck durchgeführt. Dabei wird von einem unbeladenen Adsorbens ausgegangen und somit anstatt der Differenzbeladung die Gleichgewichtsbeladung bei dem gewählten Druck verwendet. Mit den bereits bekannten Werten für Temperatur, monomolekulare Bedeckung und Langmuir-Faktor kann die Gleichgewichtsbeladung für das verwendete Gasgemisch aus $50\,Vol.-\%$ Methan und $50\,Vol.-\%$ Wasserstoff für den Adsorptionsdruck von $9\ bar(abs)$ berechnet werden:

$$T_{ads} = 323{,}15\ K\text{:}\ \ n_{m,ads} = 5{,}4178\ \frac{mol}{kg};\ b_{ads} = 0{,}1549\ \frac{1}{bar}$$

$$n_{ads} = n_{m,ads} * \frac{b * y_{CH_4} * p_{ads}}{1 + b * y_{CH_4} * p_{ads}} \tag{4.1}$$

$$n_{ads} = 5{,}4178\ \frac{mol}{kg} * \frac{0{,}1549\ bar^{-1} * 0{,}5 * 9\ bar}{1 + 0{,}1549\ bar^{-1} * 0{,}5 * 9\ bar} = 2{,}2256\ \frac{mol}{kg} \tag{4.2}$$

Mit der durchschnittlichen Adsorbensmasse und dem Molenstrom kann die zu erwartende durchschnittliche Durchbruchszeit bestimmt werden.

$$n_{ads,CH_4} = n_{ads} * m_{AC} = 2{,}2256\ \frac{mol\ CH_4}{kg\ Aktivkohle} * 1{,}565\ kg\ Aktivkohle = 3{,}4834\ mol\ CH_4 \tag{4.3}$$

$$\dot{n}_{CH_4} = \frac{y_{CH_4} * \dot{V}_{Feed}}{V_{m,0}} = \frac{0{,}5 * 250\ \frac{Nl}{h}}{22{,}41\ \frac{l}{mol}} = 5{,}5779\ \frac{mol}{h}$$

$$t_{Durchbruch} = \frac{n_{ads,CH_4}}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{3{,}4834\ mol}{5{,}5779\ \frac{mol}{h}} = 0{,}624\ h = 37{,}47\ min = 2248\ s \tag{4.4}$$

Die Detailergebnisse für die einzelnen Adsorber sind in der nachfolgenden Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1 - theoretische Durchbruchszeiten bei 8 bar(g)

Adsorber	Füllgewicht [g]	Theoretische Durchbruchszeit [s]
1	1560,76	2242
2	1563,16	2245
3	1549,56	2226
4	1587,09	2280

Zur Aufnahme der Durchbruchskurven wurde am Adsorber-Ausgang ein Bypass-Strom von $60\ \frac{l}{h}$ in einen Gasanalysator Typ GMS810 von SICK AG geführt, der mit einer Genauigkeit von $\pm 1\ \%$ des Messbereichsendwertes den Gasstrom auf die Komponenten CO, CO_2, CH_4 und H_2 analysiert.

Nach einer Inertisierung der Anlage mit Stickstoff wurde der jeweilige Adsorber so lange mit reinem Wasserstoff ($> 99{,}999\%$) gespült, bis dieser mit einer Konzentration von $100\ \%$ am Gasanalysator detektiert wurde und anschließend auf Betriebsdruck gebracht. Der Feedstrom wurde dazu bereits auf den Auslegungswert von $250\ \frac{Nl}{h}$ eingestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ der nachfolgenden Kurven wurde der Feedstrom auf ein bereits in einer Gasflasche vom Lieferanten Siad bereitgestelltes Gasgemisch aus $50\ Vol.-\%$ Methan und $50\ Vol.-\%$ Wasserstoff umgeschaltet. Das in diesem Gemisch enthaltene Methan wird in der Massentransferzone adsorbiert, welche von unten nach oben durch den Adsorber wandert. Erst wenn die MTZ das obere Ende des Adsorbers erreicht, bricht Methan durch und kann am Ausgang detektiert

werden. Die Zeitspanne bis zum ersten Anstieg der Methankonzentration im Produktgas entspricht der Durchbruchszeit.

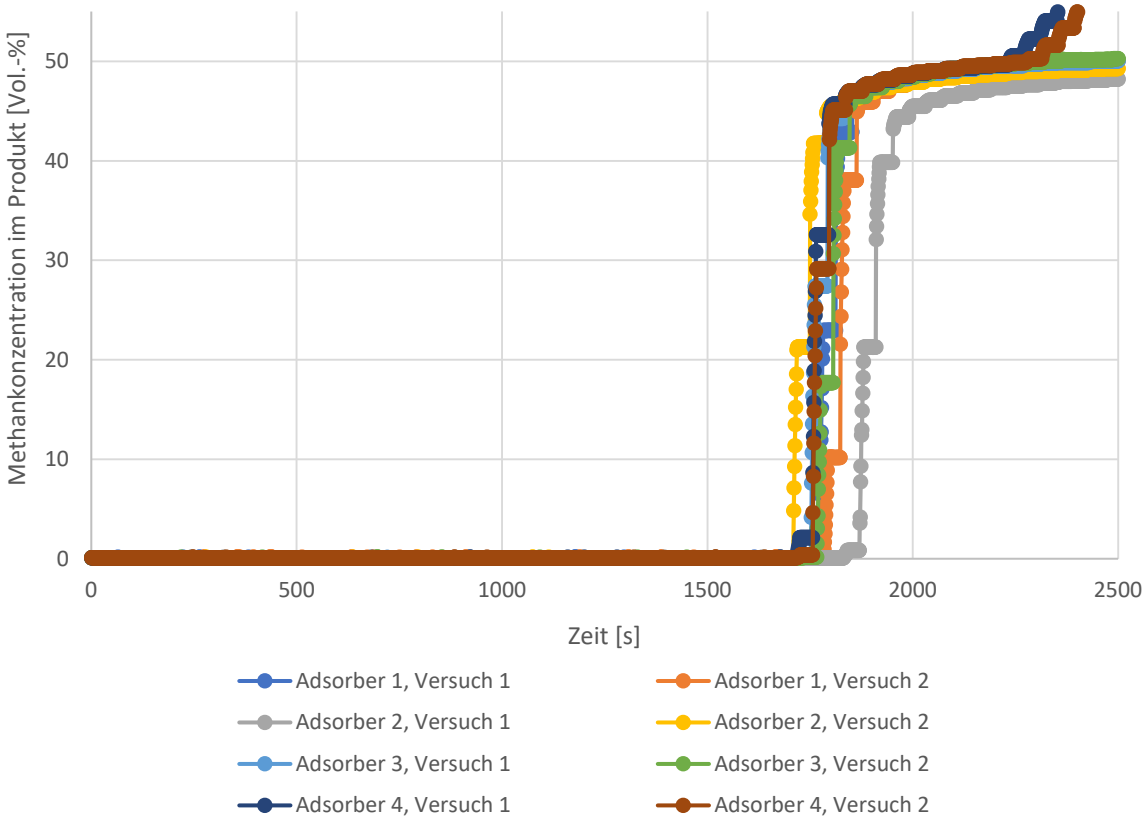


Abbildung 4.2 - Durchbruchskurven der Versuche

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 4.2 zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Adsorber untereinander, mit Ausnahme von Adsorber 2, der im ersten Durchlauf deutlich später und im zweiten Durchlauf früher durchbricht.

Diese Abweichung ist im ersten Versuch auf eine leerwerdende Gasflasche zurückzuführen, weswegen der Mass Flow Controller (MFC) den Sollwert des Feed-Massenstromes von $100\ \frac{g}{h}$ Gasgemisch nicht halten konnte. Im Verlauf des Versuches kam es ab ca. $900\ Sekunden$ zu einer Abnahme des Massenstromes auf einen Wert von $59{,}5\ \frac{g}{h}$ zum Durchbruchszeitpunkt und damit zu einer höheren Durchbruchszeit. Im zweiten Versuch wurde die leere Gasflasche ersetzt durch ein in der Gasmischstation aus den Reinkomponenten Methan und Wasserstoff erzeugtes Gasgemisch, das aufgrund möglicher Unterschiede in der Zusammensetzung und der Verwendung von zwei unterschiedlichen Mass Flow Controllern zur Bereitstellung der Gase zu einer gegenüber allen anderen Versuchen leicht verkürzten Durchbruchszeit geführt hat. Der Bereich des Durchbruches in Abbildung 4.2 ist in der nachfolgenden Abbildung 4.3 nochmal detaillierter dargestellt.

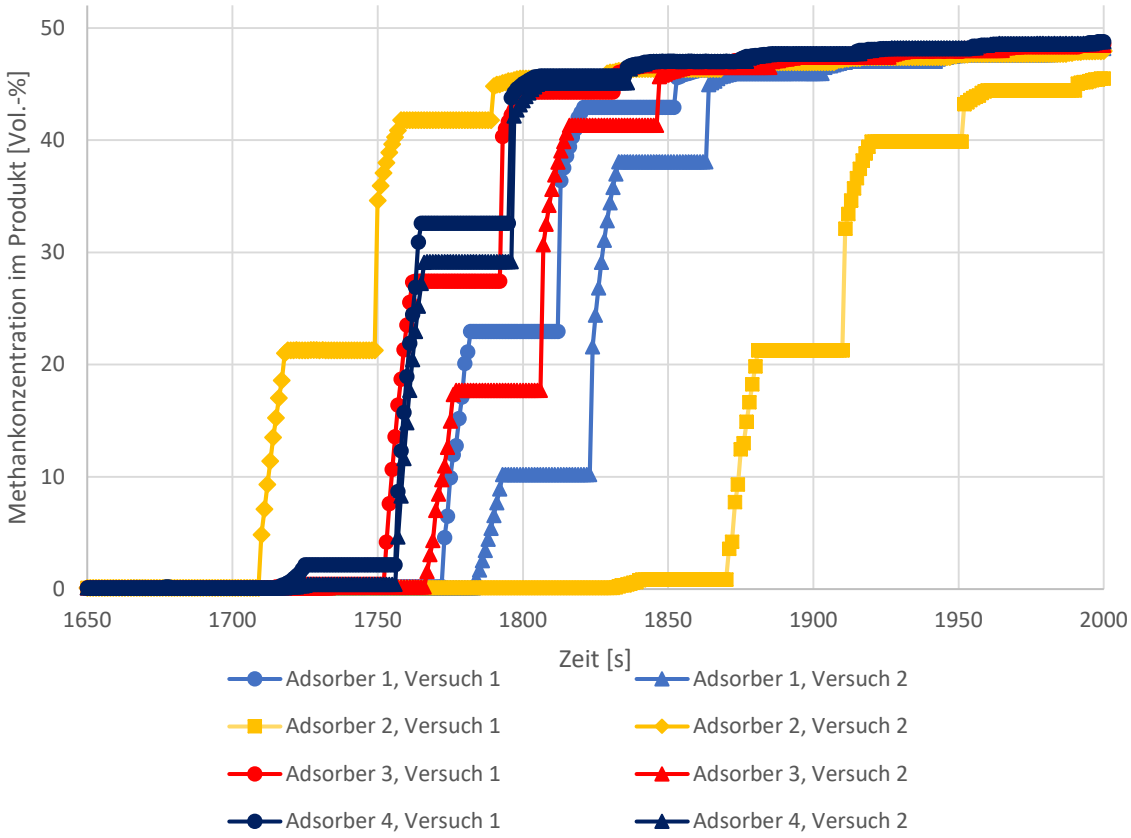


Abbildung 4.3 - Durchbruch im Detail

Es ist festzustellen, dass wie in Abbildung 4.3 zu sehen, teilweise bereits vor dem deutlichen Durchbruch ein leichter Anstieg der Messwerte auftritt, der jedoch mit Ausnahme von Versuch 1 des Adsorbers 4 immer innerhalb der Messungenauigkeit des Analysegerätes liegt und damit nicht als deutlicher Durchbruch gewertet werden kann. Entsprechend wird für die Ergebnisse in Tabelle 4.2 als Durchbruch ein Überschreiten eines Schwellwertes von $0{,}5\ Vol.-\%$ Methan gewertet. Zu Versuch 1 des Adsorbers 4 gilt es anzumerken, dass bei den vorhergegangenen Versuchen aufgrund eines nicht vollständig dichten Ventils schon Gasgemisch in diesen eingebracht wurde und vor der Aufnahme dieser Durchbruchskurve keine vollständige Spülung durchgeführt wurde. Die dadurch verbliebene Restbeladung kann zu dem Anstieg von rund $2\ \%$ geführt haben.

Tabelle 4.2 - Durchbruchszeiten der Versuche bei 8 bar

Adsorber	Durchbruchszeit Versuch 1 [s]	Durchbruchszeit Versuch 2 [s]
1	1773	1784
2	1838 (verringerter Feed-Massenstrom)	1710 (kein fertiges Gasgemisch)
3	1753	1767
4	1719	1757

Die Unterschiede in der Durchbruchszeit zwischen den Versuchen bei den Adsorbern 1 und 3 aus Tabelle 4.2 sind mit Differenzen von $11\,Sekunden$ und $14\,Sekunden$ im Bereich von deutlich unter $1\,\%$ der gemessenen Durchbruchszeit und damit sehr gering. Die Versuche an Adsorber 4 weisen dagegen Unterschiede von $38\,Sekunden$ bzw. ca. $2{,}2\,\%$ auf. Die Übereinstimmung mit den Theoriewerten ist mit einer Abweichung von mindestens $407\,Sekunden$ bis maximal $561\,Sekunden$ bzw. $22{,}1-32{,}6\,\%$ der theoretischen Durchbruchszeit merklich schlechter.

Da die theoretischen Werte von homogenen Eigenschaften der Aktivkohle ausgehen und die Schüttdichten für alle Adsorber auf den gleichen fixen Volumenwert beziehen, sind diese jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Durch die Füllhöhe und das Einfüllen bedingt ist von leicht unterschiedlichen abgefüllten Volumina in den Adsorbern auszugehen. In der Realität muss außerdem mit schwankenden Schüttungsdichten über die Adsorberhöhe und einer Streuung der Eigenschaften der einzelnen Aktivkohle-Pellets gerechnet werden. Da für die verwendete Aktivkohle keine Daten bzgl. deren Beladungskapazität vorliegen, wurde mit Tabellenwerten für eine nicht näher bekannte Aktivkohle aus Walter (2003) gerechnet, wodurch sich ein weiterer Unsicherheitsfaktor für die Berechnung ergibt. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Abweichung zwischen Theoriewerten und Laborversuchen als plausibel zu bewerten.

4.2 Zyklen im Vollbetrieb

Vor dem Beginn eines Zyklus sind alle Adsorber unbeladen, jedoch kann wie im Abschnitt 2.7 beschrieben, aufgrund begrenzter Spülzeiten im Zyklusbetrieb nicht vollständig desorbiert werden und es verbleibt eine Restbeladung, welche erst im zweiten Zyklus bemerkbar wird.

Es wurden insgesamt 3 Versuche mit unterschiedlichen Parametern, aber gleicher Zykluszeit durchgeführt. Während im ersten Versuch die Druckniveaus nach einer Abschätzung basierend auf Baksh und Ackley (2002) gewählt wurden, erfolgte in den folgenden beiden eine Anpassung der Druckniveaus und Schrittzeiten, um den Trennprozess zu optimieren. Die relevanten Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3 - Parameter der Versuche

Parameter	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Step Time 1 [s]	240	240	300
Step Time 2 [s]	480	480	540
Step Time 3 [s]	240	240	120
Zykluszeit [s]	3840	3840	3840
Druckniveau AD1-3 [bar(g)]	8	8	8
Druckniveau EQ1DN [bar(g)]	6,5	7	7
Druckniveau PPG [bar(g)]	4	6,5	5,5
Druckniveau EQ2DN [bar(g)]	2	2,5	2,5
Druckniveau BD [bar(g)]	0	0	0
Druckniveau PG [bar(g)]	0	0	0
Druckniveau P1 [bar(g)]	7	7,5	7,5
Ventilstellung PV Druckausgleich [%]	15	15	16
Ventilstellung PV offen [%]	30	30	30

Nachfolgend sind die Druckverläufe der Adsorber sowie die Konzentrationen von Wasserstoff und Methan im Produkt für die einzelnen Versuche dargestellt. Da ein Zyklus aus 12 Schritten besteht, deren Dauer sich aber periodisch wiederholt, ergibt sich die Zykluszeit aus der Multiplikation der Summe der drei Schrittzeiten aus Tabelle 4.3 mit vier. Aus diesem Grund wurde die Darstellung über dem dieser Summe entsprechenden Hauptintervall von $960\ Sekunden$ gewählt.

Die Diagramme beginnen jeweils beim Start des Zyklus zum Zeitpunkt $t = 0$, nachdem die Anlage bereits in den Ausgangszustand versetzt wurde. Für diesen wurden die Adsorber 1 und 3, sowie der Pufferspeicher mit Wasserstoff auf Druck gebracht und mittels einem dem Auslegungsstrom entsprechendem Massenstrom von $22{,}5\ \frac{g}{h}$ auf Druck gehalten, um das Druckhalteventil in der Gasmischstation (vgl. Abbildung 4.1) in einen stationären Zustand zu bringen. Mit dem Schließen der Wasserstoffzufuhr wurde auf das Feedgasgemisch aus $70\ Vol.-\%$ Methan und $30\ Vol.-\%$ Wasserstoff aus einer vorgemischten Gasflasche des Lieferanten Siad bei einem Massenstrom von $132{,}3\ \frac{g}{h}$ umgeschaltet und der Zyklus gestartet.

Zusätzlich wurde mittels einer Infrarotkamera vom Typ VarioCam der Firma InfraTec GmbH der Verlauf der Oberflächentemperatur der Adsorber im Zyklusbetrieb als Referenz für die freiwerdende, bzw. aufgenommene Adsorptionswärme festgehalten. Die Zuordnung der Infrarotaufnahmen erfolgte dabei durch Abgleich des Zeitstempels der Bilddateien mit dem Zeitstempel der Datenbank für die Aufzeichnung der Messdaten über Cimplicity.

Die Druckverläufe aller vier Adsorber während des ersten Versuches sind in Abbildung 4.4 über der Zeit dargestellt. Hier sind die einzelnen Druckstufen und Druckausgleichsvorgänge gut erkennbar, allerdings kann festgestellt werden, dass letztere zu schnell ablaufen.

Wie in Abbildung 4.5 erkennbar, steigt die Methankonzentration im Produkt (gemessen nach dem Pufferspeicher) bereits nach 3454 s, noch vor Beginn des zweiten Zyklus bei 3840 s an und im Verlauf desselben weiter. Da der Zweck der Anlage eine vollständige Trennung von Methan und Wasserstoff ist und somit das Produkt überhaupt kein Methan enthalten soll, wurde der Versuch im zweiten Zyklus abgebrochen.

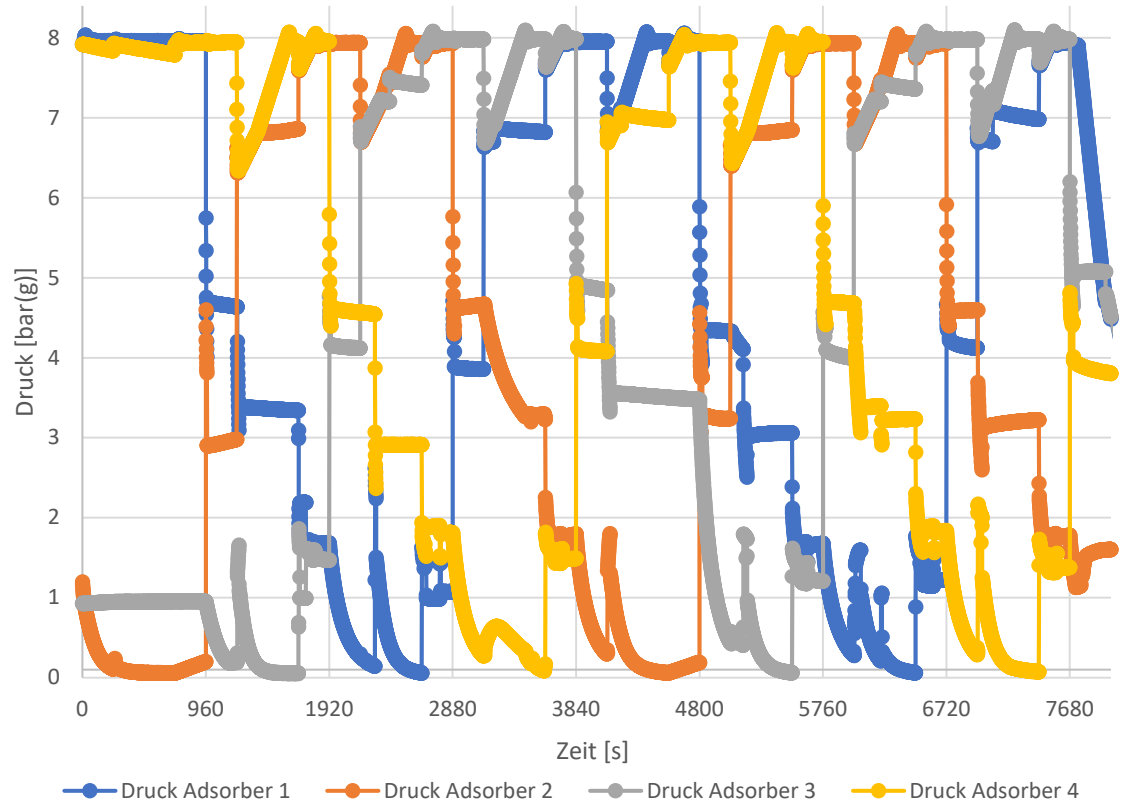


Abbildung 4.4 - Druckverlauf Zyklus Versuch 1

Der verzögerte Anstieg der Wasserstoffkonzentration am Anfang ist auf eine zum Zeitpunkt des Zyklusbeginns noch geschlossene Zuleitung zum Gasanalysator zurückzuführen. Diese wurde erst nach rund 90 Sekunden geöffnet, was jedoch keine Auswirkung auf die Ergebnisse hat.

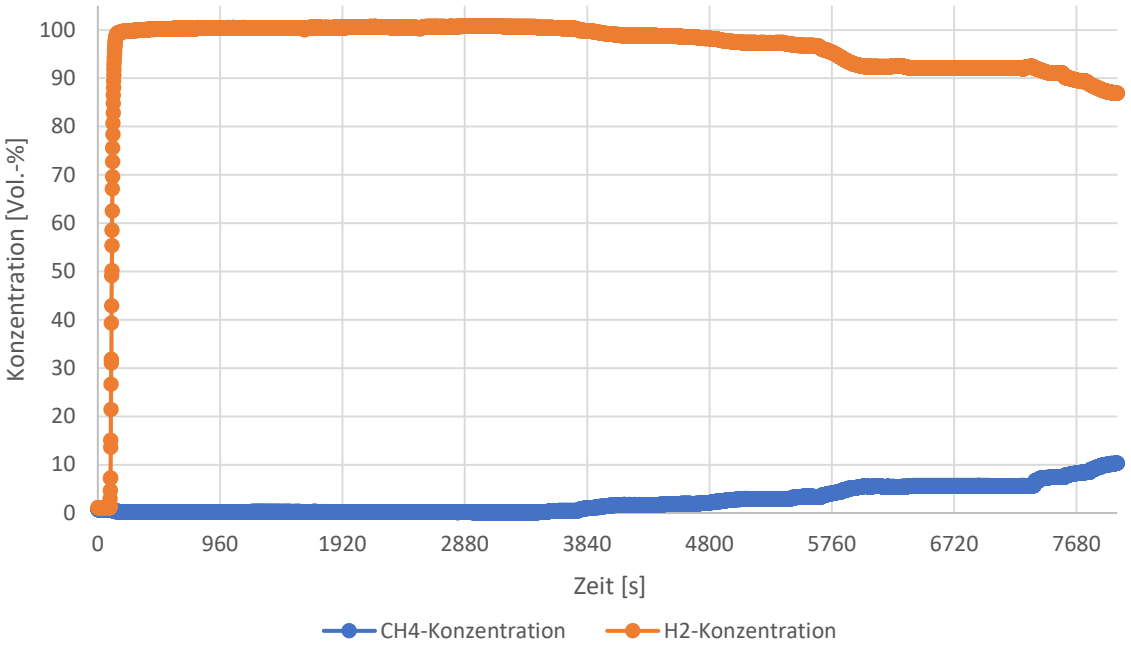


Abbildung 4.5 - Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 1

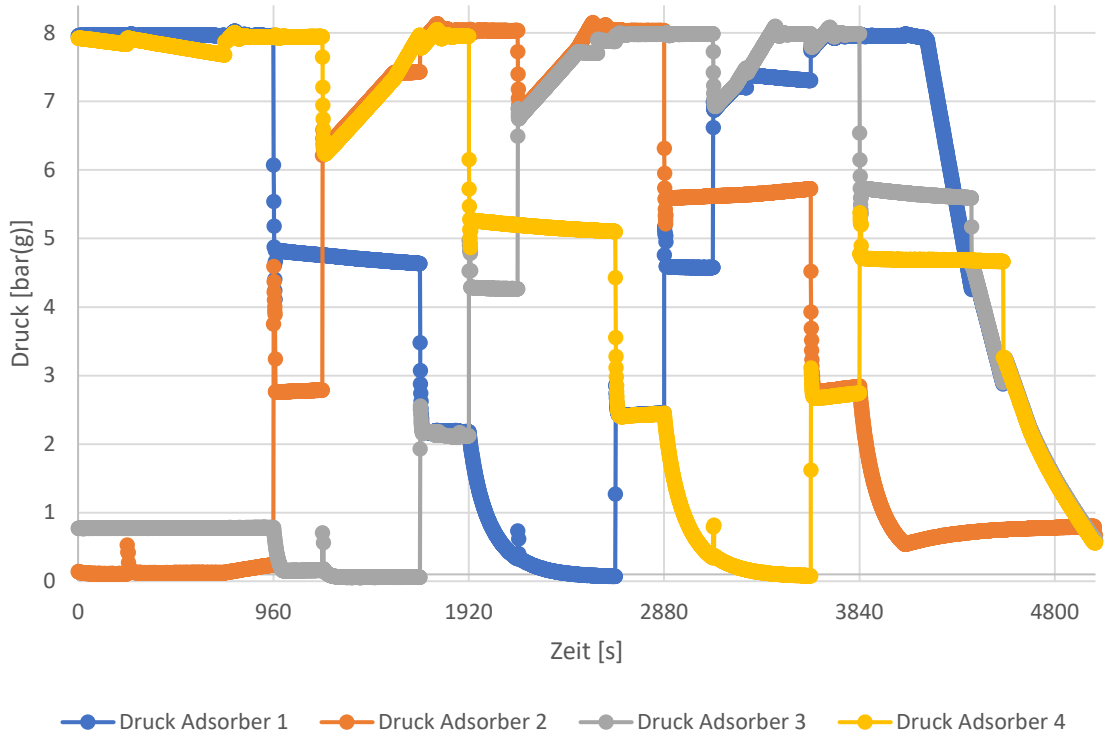


Abbildung 4.6 - Druckverlauf Zyklus Versuch 2

Bei gleichbleibenden Schrittzeiten, aber veränderten Druckniveaus (siehe Abbildung 4.6) zeigte der zweite Versuch in Abbildung 4.7 ebenfalls einen Durchbruch von Methan ins Produkt bei $3466\,Sekunden$, also nahezu dem selben Zeitpunkt. Es konnte also durch Anpassung der Druckniveaus alleine keine merkliche Besserung erreicht werden und es wurde auch dieser Versuch abgebrochen.

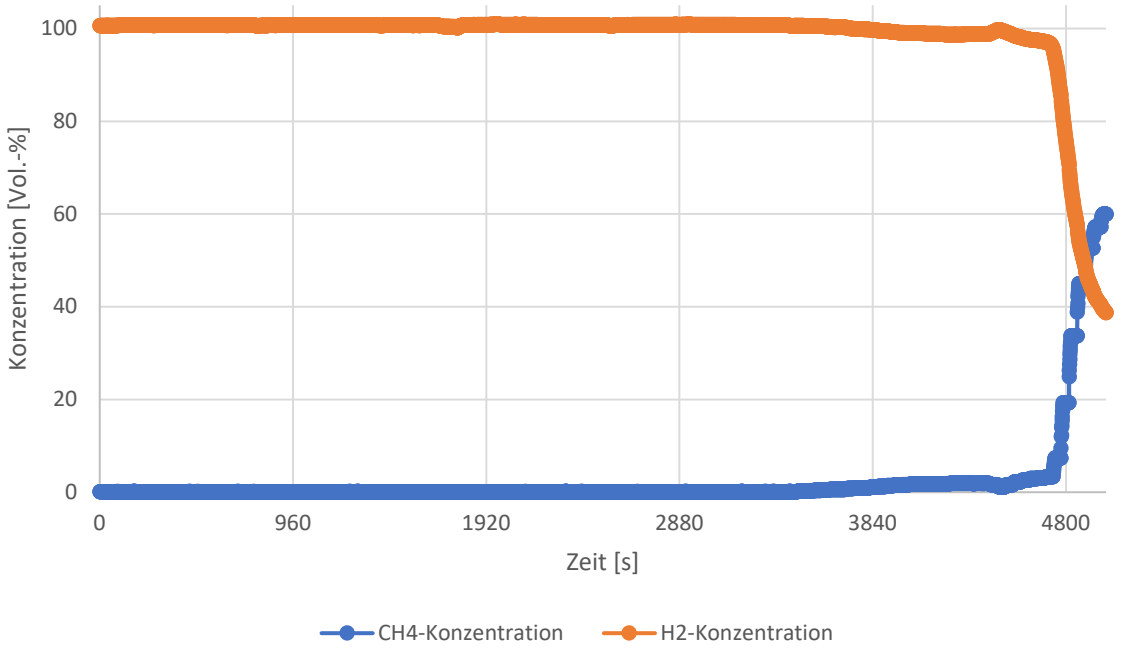


Abbildung 4.7- Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 2

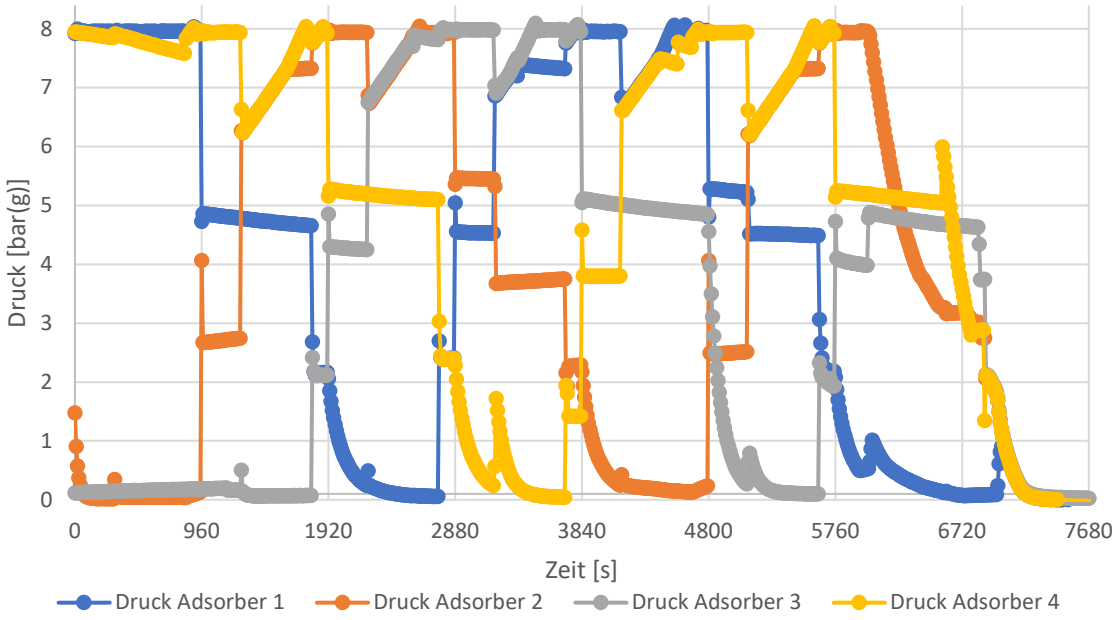


Abbildung 4.8 - Druckverlauf Zyklus Versuch 3

Da offensichtlich die Desorptions- und Spülschritte in den vorhergehenden Versuchen nicht ausreichend lange waren, um die geforderte Produktqualität zu liefern, wurden für den dritten Versuch die Schrittzeiten ebenfalls angepasst. Zusätzlich wurde ein Druckunterschied für den Schritt PPG (providing purge gas) von $1{,}5\ bar$ festgelegt, um unter der stark idealisierten Annahme einer Kolbenströmung ohne Rückvermischung durch die Ausdehnung des Gases bei Druckminderung mehr als ein ganzes Adsorber-Volumen an Gas aus diesem Schritt zur Spülung bereitstellen zu können und damit eine Verdrängung des desorbierten Gases aus dem zu spülenden Adsorber hinaus ins Offgas zu erreichen. Durch diese Maßnahmen konnte der Durchbruch von Methan wie in Abbildung 4.9 zu sehen zwar nicht verhindert, jedoch deutlich verzögert werden, was einen guten Ansatz für weitere Optimierungen bedeutet.

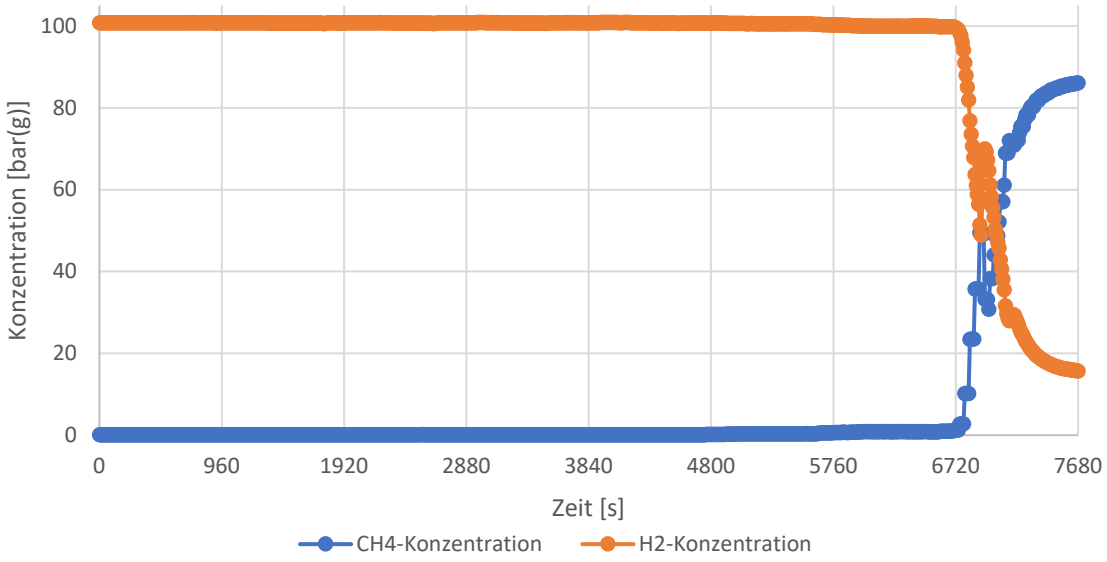


Abbildung 4.9- Konzentrationsverlauf Zyklus Versuch 3

Betrachtet man die Druckverläufe in Abbildung 4.4, Abbildung 4.6 und Abbildung 4.8 genauer bzw. im Vergleich zum idealen Verlauf aus Abbildung 2.15, fällt auf, dass die Druckausgleiche deutlich zu schnell ablaufen. Nachfolgend ist in Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.12 ein Vergleich des Druckverlaufs vom Adsorber 1 zum idealen Druckverlauf unter Verwendung der jeweiligen Versuchsparameter über den jeweils ersten Zyklus und die folgenden drei Adsorptionsschritte der Versuche dargestellt.

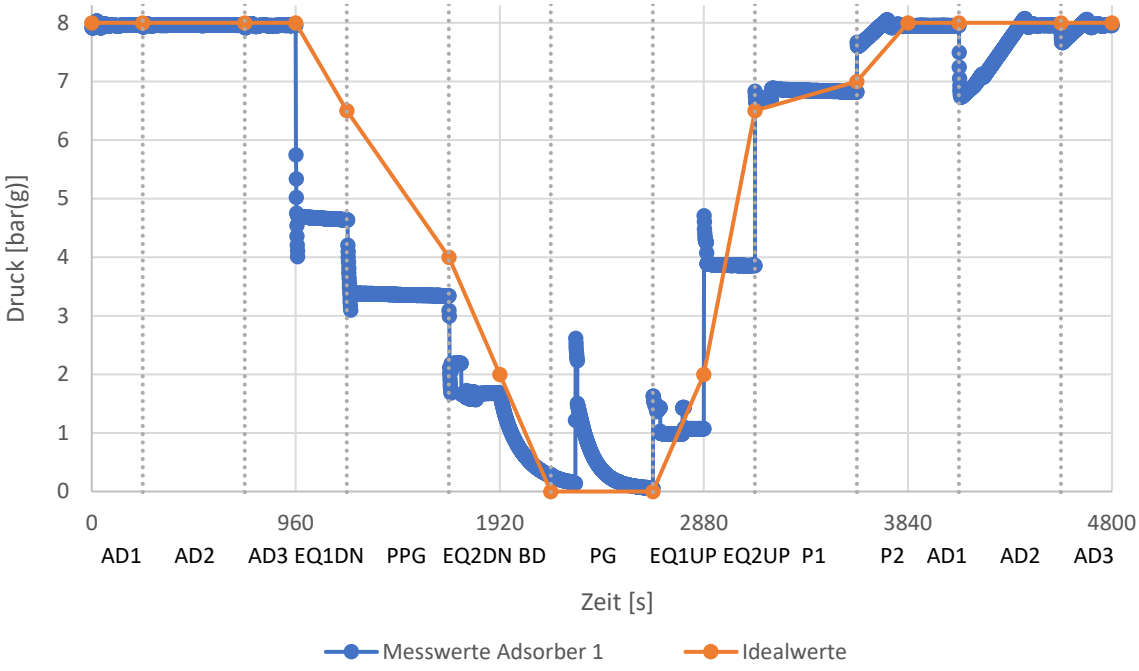


Abbildung 4.10 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 1

Besonders auffallend ist in Abbildung 4.10 im Versuch 1 die Abweichung des Schrittes EQ1DN zwischen den Sollwerten und dem idealen Verlauf. Hier soll der Adsorber 2 von theoretisch 2 bar auf 7 bar gebracht werden. Da der betrachtete Abschnitt jedoch zu Beginn des ersten Zyklus liegt, ist der Adsorber 2 zu diesem Zeitpunkt noch auf Umgebungsdruck. Entsprechend fällt hier der Druck zu stark ab und auch die folgenden Schritte können den Solldruck nicht halten. Der plötzliche Anstieg während des Spülschrittes PG ist auf ein Öffnen des Ventils von Adsorber 4 zurückzuführen, der sich zu diesem Zeitpunkt im Schritt PPG befindet und Spülgas für Adsorber 1 bereitstellen soll. Beim Druckaufbau im Schritt EQ2UP kommt dasselbe Problem zum Tragen wie während EQ1DN, da hier ein Druckausgleich zwischen zwei Adsorbern die sich in diesen beiden Schritten befinden stattfinden soll. Zu Beginn des zweiten Adsorptionsschrittes AD2 wird aus dem Adsorber 1 und dem Pufferspeicher Produktgas für den Schritt P1 des Adsorbers 4 bereitgestellt, weswegen vorübergehend der Druck sinkt.

Die nachfolgende Abbildung 4.11 zeigt im zweiten Versuch für den ersten Druckausgleichsschritt EQ1DN ein nahezu identisches Verhalten. Die Druckspitzen während des Blowdown konnten hingegen nahezu vermieden werden. Insgesamt laufen auch hier alle Druckausgleichsvorgänge zu schnell ab. Wie bereits in Abbildung 4.10 kann im Schritt EQ2UP der angestrebte Druck nicht erreicht werden.

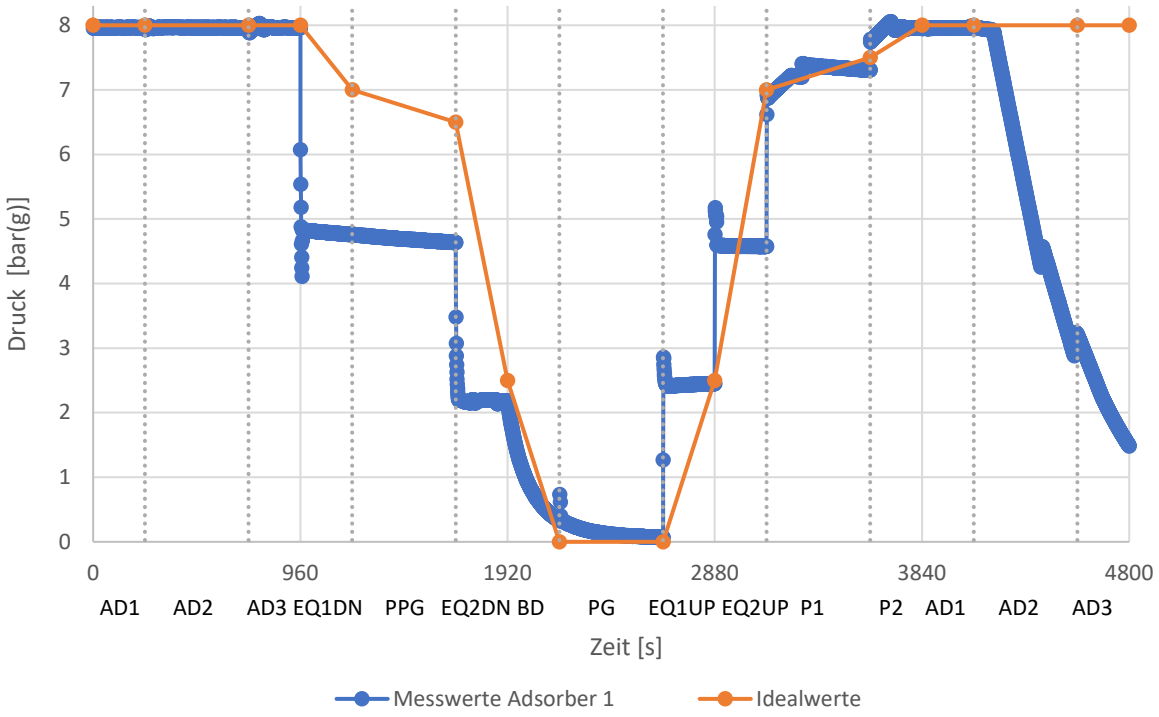


Abbildung 4.11 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 2

Obwohl beim dritten Versuch in Abbildung 4.12 immer noch der problematische erste Druckabbau deutlich zu schnell und stark erfolgt, zeigt der Verlauf ab dem Beginn des Schrittes EQ2DN bei $1800\,Sekunden$ eine deutlich bessere Übereinstimmung als die vorherigen Versuche.

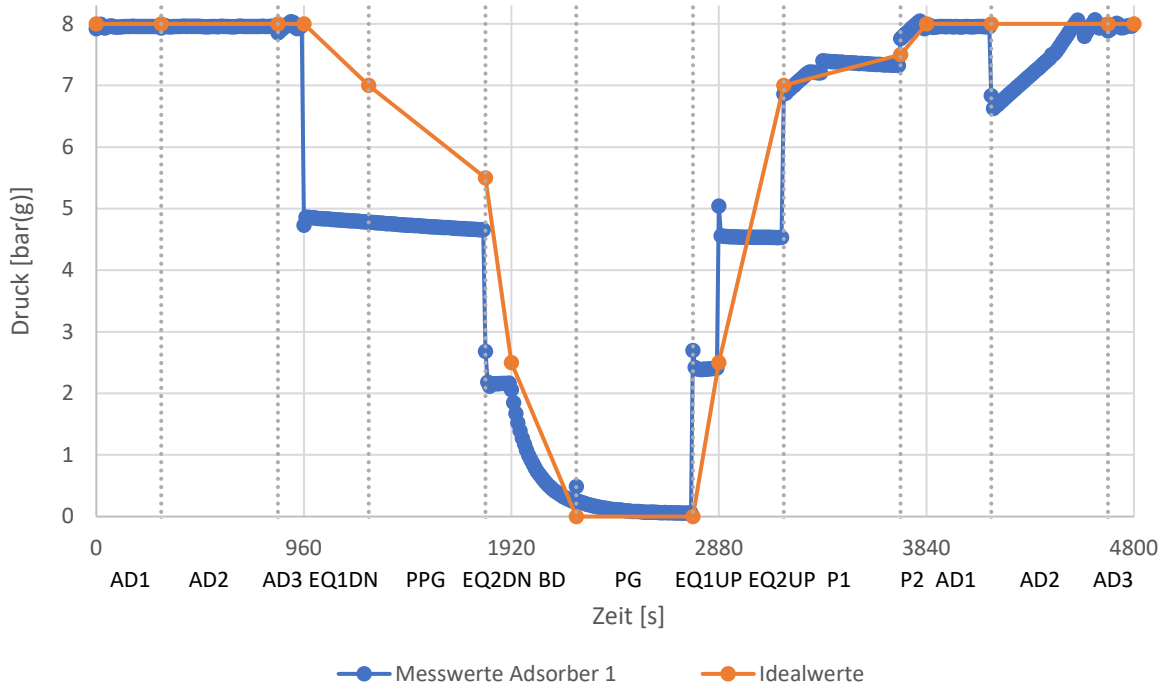


Abbildung 4.12 - Vergleich Druckverlauf Adsorber 1 im Versuch 3

Es kann in Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.12 zudem beobachtet werden, dass die Druckniveaus angepasst werden müssen, da ein Druckausgleich im Schritt EQ1DN bzw. EQ2UP auf ein derart hohes Druckniveau wie in den Versuchen gewählt, nicht möglich ist. Der unkontrolliert schnelle Ablauf dieses Druckausgleichs ist hingegen auf die Einsparung eines zweiten Proportionalventils bzw. eine Überdimensionierung des verwendeten Proportionalventils zurückzuführen.

Ein Vergleich der Zeit bis zur Verunreinigung des Produkts für die drei Versuche zeigt in Abbildung 4.13 kaum Unterschiede zwischen Versuch 1 und Versuch 2, jedoch eine deutliche Besserung in Versuch 3. Die Zeit bis zum ersten Impuls von Methan an der Messstelle ist in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4 - Zeit bis zur Verunreinigung des Produkts

	Versuch 1	**Versuch 2**	**Versuch 3**
Zeit [s]	3455	3466	4760

Hier gilt es anzumerken, dass durch die Messung im aus der Anlage austretenden Produktgasstrom eine Verzögerung gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen auftritt, da das Gas erst den gesamten Pufferspeicher und die nachfolgenden Rohrleitungen durchwandern muss, bevor es detektiert werden kann. Grundsätzlich wäre auch eine Messung vor dem Pufferspeicher möglich, um eine noch genauere Aussage erzielen zu können, auf diese wurde aufgrund des damit verbundenen Umbaus und in Erwartung eines reinen Produktgases allerdings verzichtet. Die Stufe am Beginn des ersten Versuches ist wie weiter oben erwähnt auf die verspätete Öffnung des Bypass-Stromes zurückzuführen.

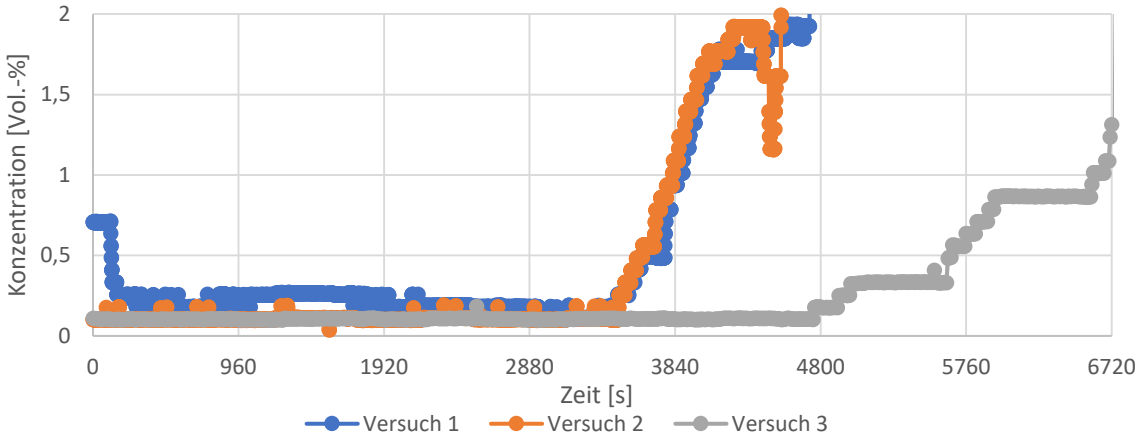


Abbildung 4.13 - Vergleich der Zeiten bis zur Verunreinigung des Produktes mit Methan

Die Verunreinigung des Produktgases mit Methan hat mehrere Ursachen:

- Der erste Druckaufbau EQ1UP eines gerade frisch gespülten Adsorbers vom Umgebungsdruckniveau erfolgt mit Gas aus dem Schritt EQ2DN eines anderen Adsorbers. Dieses Gas enthält aufgrund von Desorption durch Druckminderung infolge der vorhergehenden Schritte (EQ1DN und PPG) bereits Methan und mindert somit die Kapazität des auf Druck zu bringenden Adsorbers. Dieser Vorgang kann aufgrund der

freiwerdenden Adsorptionswärme auch sehr gut am Adsorber 3 anhand der Infrarotaufnahmen (siehe Abbildung 4.14) beobachtet werden.

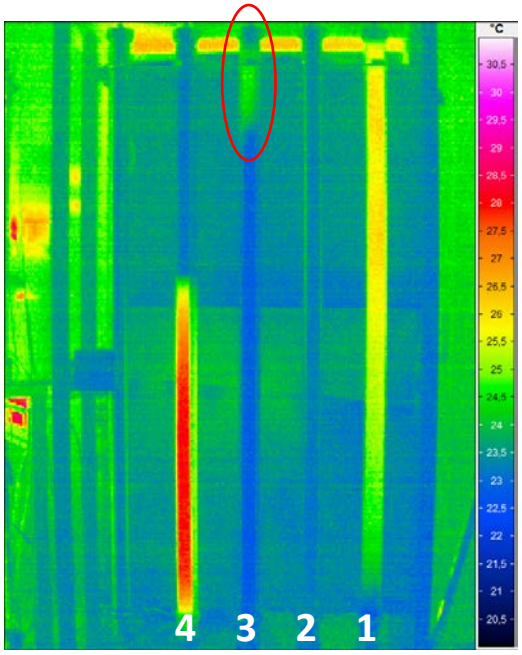


Abbildung 4.14 - Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 1881 s
Adsorber 3 befindet sich im Schritt EQ1UP und wird mit Gas aus Adsorber 1 (Schritt EQ2DN) auf Druck gebracht.

- Im nachfolgenden Schritt EQ2UP wird der Adsorber ebenfalls mit bereits durch Desorption leicht mit Methan verunreinigtem Gas aus dem Schritt EQ1DN beaufschlagt, welches jedoch aufgrund des Druckes rasch adsorbiert (siehe Abbildung 4.15, dargestellt für Adsorber 3). Dies geschieht am oberen Ende und somit nahe am Produktaustritt, sodass bei einer Drucksenkung die Verunreinigung sehr schnell in den Produktgasstrom gerät.

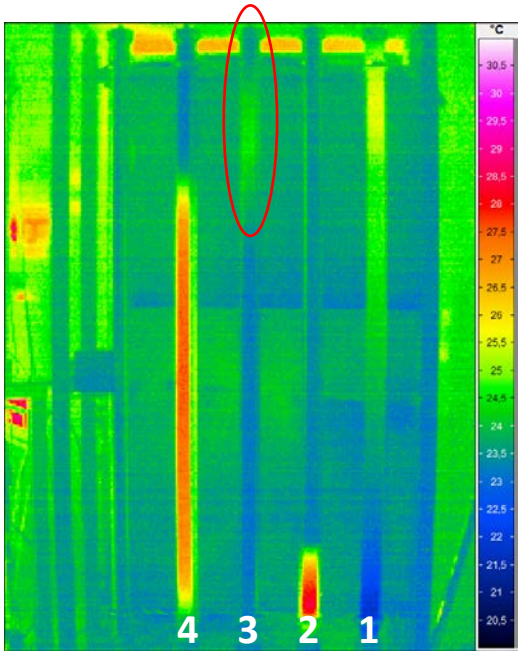


Abbildung 4.15- Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 2158 s
Adsorber 3 befindet sich im Schritt EQ2UP und wird mit Gas aus Adsorber 4 (Schritt EQ1DN) auf Druck gebracht.

- Der Druckaufbau mit reinem Produktgas P1 aus dem Pufferspeicher bzw. gerade adsorbierenden Adsorber erfolgt direkt über die Produktleitung am oberen Adsorberende und führt zu einem Absinken des Druckes auf der Produktseite. Obwohl unter diesen Bedingungen im betrachteten Adsorber das vorliegende Methan bereits adsorbiert wird, führt der Druckverlust im adsorbierenden Adsorber zu einer teilweisen Desorption im Schritt AD2.
- Derselbe Effekt tritt stark vermindert auch auf, wenn im Schritt P2 bzw. AD3 der produktseitige Druck leicht sinkt.
- Während des Blowdown-Schrittes BD, in welchem der Druck auf Umgebungsdruck gesenkt wird und damit theoretisch die Restbeladung erreicht werden kann, wird nicht gespült, weswegen der Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden kann und eine größere Restbeladung verbleibt.
- Im Schritt PPG wird aufgrund des bereits gesunkenen Druckes schon Methan desorbiert und somit für den Spülvorgang im Schritt PG ein unsauberes Gas bereitgestellt. Hier sollte jedoch im Idealfall mit reinem Produktgas gespült werden, um eine möglichst geringe Restbeladung zu erreichen, was jedoch die Ausbeute senken würde. In Abbildung 4.16 ist sehr gut die Abkühlung des Adsorbers 1 durch die Desorption während des Spülvorganges zu erkennen

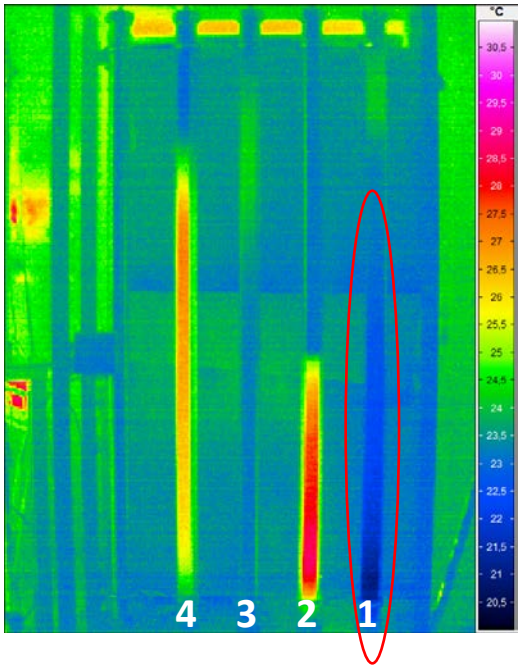


Abbildung 4.16- Infrarotaufnahme während Versuch 2, zum Zeitpunkt t = 2602 s
Adsorber 1 befindet sich im Schritt PG und wird mit Gas aus Adsorber 4 (Schritt PPG) gespült

Im Verlauf des Zyklus kommt es also zu einer laufend steigenden Restbeladung während der Regeneration des Adsorbens und durch die Spülung mit methanbeladenem Gas zu einer Adsorption am oberen Adsorberende und damit bei Drucksenkung zu einem verfrühten Austrag von Methan aus dem Adsorber.

Auf Möglichkeiten zur weiteren Optimierung wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

4.3 Fehlerbetrachtung

Die verwendete Messtechnik weist zu einem gewissen Grad Ungenauigkeiten bzw. Messtoleranzen auf. Neben der detaillierten Messdatenerfassung der bestehenden HylyPure®-Anlage, welche in den Arbeiten von Liemberger (2018) und Mantsch (2016) schon ausführlich diskutiert wurde, ist für die vorliegende Arbeit vor allem der gemessene Druck in den Adsorbern und die Analyse des Produktgases bedeutend.

Die verwendeten Drucksensoren der Firma tecsis GmbH vom Typ P3276B081627 weisen einen Messbereich von $0 - 100\ bar(g)$ auf bei einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\ \%$ des Messbereichsendwertes. Entsprechend ist eine Ungenauigkeit der Messwerte von $\pm 0{,}5\ bar$ zu erwarten. Für sehr hohe Drücke ist diese kaum von Bedeutung, jedoch ergibt sich bei dem Druckniveau auf dem die Versuche durchgeführt wurden ein relativer Fehler von $6{,}25\ \%$ des Betriebsdruckes.

Der Gasanalysator Typ GMS810 der SICK AG mit den Modulen MULTOR und THERMOR weist innerhalb des empfohlenen Kalibrierungsintervalls eine Genauigkeit von $\leq 1\ \%$ des Messbereichsendwertes auf wodurch die zu erwartende Messungenauigkeit bei $\pm 1\ Vol.-\%$ liegt. Für eine qualitative Bewertung der Funktion der Anlage ist diese ausreichend, für quantitative Bewertungen müssen jedoch andere Messmethoden herangezogen werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Nach der Lektüre ausgewählter Fachliteratur, einer detaillierten Planung und gewissenhaften Dimensionierung der einzelnen Komponenten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine komplexe Druckwechseladsorptionsanlage im Labormaßstab zur Einbindung in den bestehenden Aufbau des HylyPure®-Prozesses errichtet, größtenteils automatisiert und in Betrieb genommen.

Anschließend an eine sorgfältige Überprüfung der Betriebssicherheit anhand von Druck- und Druckhaltetests wurden bei einem Betriebsdruck von $8\ bar(g)$ für jeden der vier enthaltenen Adsorber Durchbruchsversuche an Aktivkohle mit einem binären Gasgemisch aus Methan und Wasserstoff zu gleichen Volumenanteilen durchgeführt und ein Vergleich mit literaturbasierten Theoriewerten gezogen. Bei einer durchschnittlichen festgestellten Durchbruchszeit von $1763\ Sekunden$ ergibt sich eine Abweichung von $27{,}6\ \%$ gegenüber einem rechnerisch unter idealisierten Annahmen und mit Literaturwerten für eine andere Aktivkohle bestimmten Wert von $2248\ Sekunden$.

Basierend auf Literaturwerten und Erkenntnissen von vorhergehenden Arbeiten wurden bei gleichbleibendem Betriebsdruck Versuche zu Zyklen im Vollbetrieb gefahren, um die Trennleistung der Anlage aufgrund eingeschränkter Analysemöglichkeiten vorerst nur qualitativ zu bewerten. Obwohl eine vollständige Trennung über mehrere Zyklen hinweg konstruktionsbedingt nicht möglich war, konnte durch Anpassung der Parameter eine deutliche Verbesserung des Trennverhaltens erreicht werden. Dadurch wurde die Verunreinigung des Wasserstoffes am Produktgasausgang durch Methan um rund $37{,}5\ \%$ verzögert. Innerhalb der Analysengenauigkeit konnte somit für knapp $89\ Minuten\ (4760\ Sekunden)$ reiner Wasserstoff aus einem Gemisch mit $70\ Vol.-\%$ Methan und $30\ Vol.-\%$ Wasserstoff bereitgestellt werden.

Eine Evaluierung der Messdaten des Volumenstroms und des Drucks in der Fackelleitung zeigt, dass ein Produktgasstrom an gereinigtem Wasserstoff aufgrund des produktseitigen Druckabfalls im Druckaufbauschritt P2 nur über einen Bereich von ca. $36-42\ \%$ einer Zyklusdauer auftritt. Mithilfe dieser Daten kann eine grobe Massenbilanz aufgestellt werden und die Ausbeute der Anlage im Versuch 3 mit rund $56{,}6-67{,}4\ \%$ beziffert werden. Im Vergleich zu den Werten aus Baksh und Ackley (2002) mit einer Ausbeute von $79{,}61\ \%$ ist dieses Ergebnis unter den gegebenen Umständen sehr zufriedenstellend.

Anhand der durch Versuchsauswertungen gewonnenen Erkenntnisse konnten die nachfolgenden Probleme identifiziert und Möglichkeiten zur weiteren Optimierung der Anlage definiert werden.

5.1 Probleme und Lösungsansätze

Grundsätzlich gilt, dass das Produktgas völlig frei von Methan sein soll. Dies konnte aufgrund von Einsparungen beim Aufbau der Anlage nicht erreicht werden und alle Versuche wurden frühzeitig abgebrochen. Der Vergleich zwischen den einzelnen Versuchen zeigt jedoch, dass allein durch Anpassung der Parameter auch ohne konstruktive Maßnahmen schon eine Verbesserung erreicht werden kann.

Die im Abschnitt 4.2 diskutierten Probleme, verursacht durch zu starken und zu schnellen Druckabfall im Schritt EQ1DN (respektive dem zu geringen Druckaufbau im Schritt EQ2UP), können vor allem auf das unkontrollierte Ausströmen des Gases aufgrund einer fehlenden Reguliervorrichtung, dem zu großen Druckunterschied und einem zu langsamen Regelverhalten der Steuerung zurückgeführt werden. Allgemein laufen alle Druckabbau oder –aufbauschritte praktisch instantan und ohne signifikanter Regulierung durch das Proportionalventil ab. Da dieses bereits in einem sehr frühen Projektstadium in der kleinstmöglichen Ausführung mit einem Nenndurchmesser von $DN = 10\ mm$ gekauft wurde, ist es für die Verwendung in dieser Anlage überdimensioniert und zeigt ein nahezu binäres Verhalten.

Durch Nachrüsten einer Regulierung in Form von Drosseln bzw. manuell einstellbaren Nadelventilen in den Druckausgleichsleitungen gemäß Abbildung 5.1 würde ein langsamerer Druckausgleich während der betroffenen Schritte ermöglicht werden. Diese Maßnahme wäre durch Integration in bestehende Rohrleitungsteile relativ einfach und kostengünstig zu bewerkstelligen. In der untenstehenden Anordnung wird das Gas in jedem Schritt über zwei Nadelventile geführt und damit ein kontrollierter Druckabbau ermöglicht.

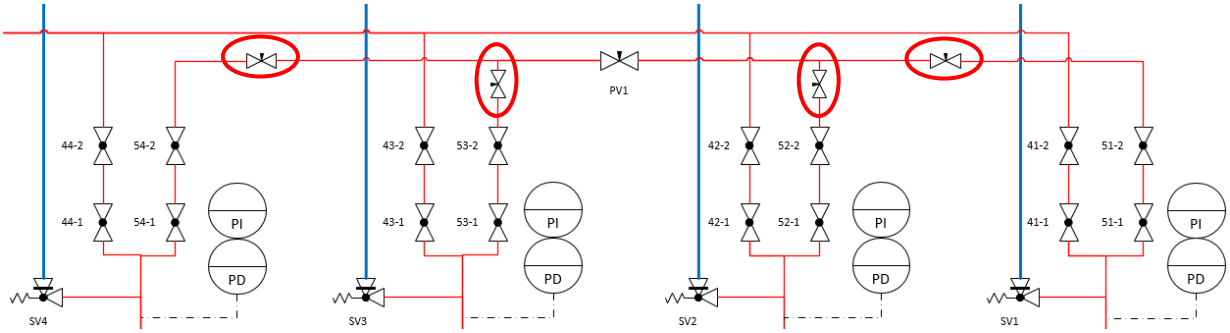


Abbildung 5.1 - Ausschnitt des Fließbildes mit Erweiterung durch Nadelventile

Durch eine Anpassung des zu großen Druckunterschieds für den Druckausgleich im Schritt EQ1DN/EQ2UP hin zu einem Niveau mit Werten von ca. $50 - 65\ \%$ des Feeddruckes kann hier eine deutliche Verbesserung in Bezug auf die Erreichbarkeit des Druckniveaus erwartet werden.

Wie aus dem Druckverlauf in Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.12 ersichtlich, reagiert die druckgesteuerte Schaltung der Ventile nach Abschnitt 3.4.1 (Abbildung 3.17)zur Verhinderung eines zu schnellen Druckabbaus mit einer Verzögerung von $8\ Sekunden$ deutlich zu langsam. Eventuell kann hier durch eine Anpassung der Verzögerung auf einen niedrigeren Wert eine Verbesserung erreicht werden. Im Zusammenhang mit einer Verkürzung muss allerdings auch

ein Toleranzbereich für das jeweilige Druckniveau festgelegt werden, damit es nicht zu einem unsinnig schnellen Öffnen und Schließen der Ventile im Grenzbereich kommt. Die Integration von Nadelventilen für einen langsamen Druckausgleich macht möglicherweise eine drastische Verkürzung überfällig. Durch gute Abstimmung der Nadelventile und einer Verzögerungszeit im Bereich von einigen Sekunden sind sehr gute Ergebnisse zu erwarten.

Bezüglich des durch den Schritt P2 verursachten produktseitigen Druckabfalles ist ebenfalls durch Verwendung von Nadelventilen zur Drosselung eine Verbesserung zu erwarten. Allerdings ist dafür eine andere Anordnung als die in Abbildung 5.1 vorgestellte notwendig, da die Adsorber mit reinem Wasserstoff über die Produktleitung auf Druck gebracht werden sollen. Werden die Nadelventile wie in Abbildung 5.2 zwischen Adsorber und kopfseitigem T-Stück eingebaut, können diese sowohl für die Spülvorgänge, als auch für den Druckaufbau genutzt werden.

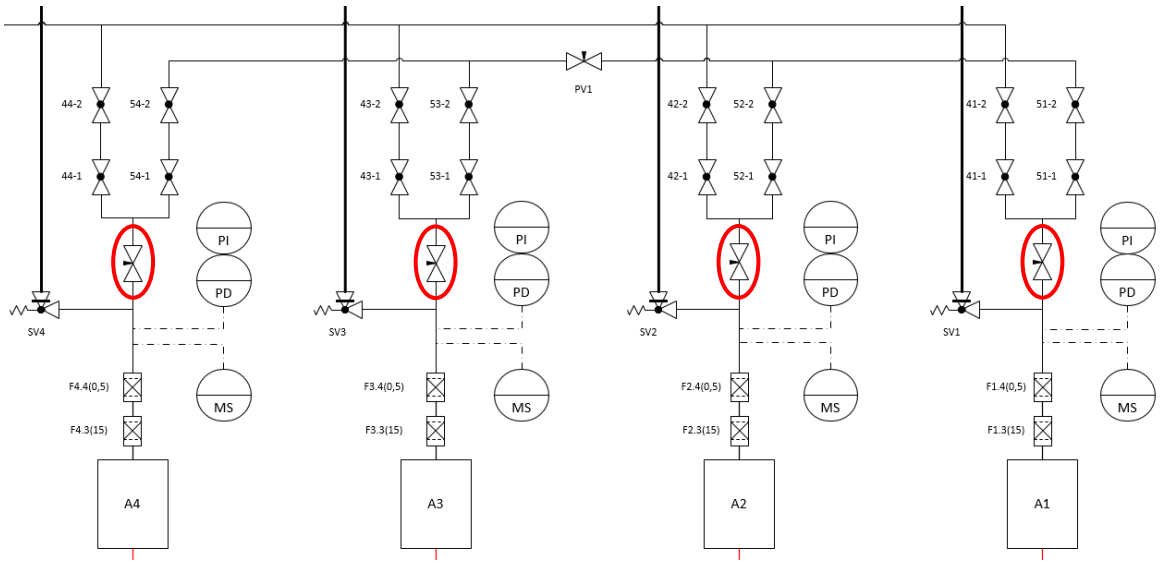


Abbildung 5.2 - Ausschnitt des Fließbildes mit alternativer Erweiterung durch Nadelventile zum regulierten Druckausgleich und Druckaufbau

Die Entscheidung für ein Vierbettsystem mit zwölf Schritten verspricht zwar eine relativ gute Ausbeute, jedoch birgt sie bei nicht optimaler Abstimmung der Betriebsparameter ein großes Fehlerpotential hinsichtlich der Reinheit des Produktes. Hier könnte ein Spülen mit reinem Produkt im Schritt PG zu einer deutlichen Verbesserung beitragen, falls zusätzliche Nadelventile nach obiger Abbildung 5.2 zur Regulierung des Gasflusses installiert werden.

5.2 Ausblick

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Versuchsaufbau zur Druckwechseladsorption bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten für weiterführende und alternative Fragestellungen.

Da für die momentan als Adsorbens verwendete Aktivkohle vom Typ Supersorbon K40 keine Daten über die maximale Beladungskapazität bzw. den Isothermenverlauf vorliegen, könnten diese durch thermogravimetrische Analysen generiert und damit eine Anpassung der durchgeführten Berechnungen ermöglicht werden

Die vorgesehene detaillierte Analyse mittels Massenspektroskopie war aufgrund eines nicht einsatzbereiten Gerätes bei den durchgeführten Versuchen nicht möglich, kann jedoch unter Aufwand von zeitlichen und finanziellen Ressourcen für künftige Untersuchungen realisiert werden. Eine Optimierung der Betriebsparameter wie Schrittdauer, Druckniveaus, Schaltverzögerung der Ventile und Auswahl des Spülgases kann durch Online-Messung der Gaszusammensetzung an den definierten Messpunkten und Auswertung der Messdaten für die einzelnen Betriebszustände der Adsorber durchgeführt werden.

Da der HylyPure®-Prozess sich auf die Extraktion von Wasserstoff aus dem Erdgasnetz bezieht, müssen für die vollständige Verifizierung noch weitere Versuche mit dem Erdgas entsprechenden realen Gasmischungen getätigt werden. Reales Erdgas enthält neben Methan und Wasserstoff noch höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butan und schwere Kohlenwasserstoffe (C_5+), zudem Stickstoff und Kohlendioxid sowie kleinste Mengen Sauerstoff und Wasser (Trans Austria Gasleitung GmbH, zuletzt geprüft am 28.02.2019). Vor allem der Einfluss von CO_2 auf den Adsorptionsvorgang muss genauer untersucht werden, da für Kohlendioxid ein noch besseres Adsorptionsverhalten an Aktivkohle und eine deutlich höhere Adsorptionswärme zu erwarten ist als für Methan. Zur selektiven Abtrennung aller unerwünschten Komponenten ist der Einsatz von unterschiedlichen Festbettschichten in den Adsorbern unumgänglich. Dabei gilt es, die einzelnen Adsorbentien gezielt auszuwählen und die Reihenfolge der Schichten auf das Gasgemisch abzustimmen.

Der flexible Aufbau und ursprünglich hohe Auslegungsdruck der PSA-Anlage erlaubt einen relativ einfachen Austausch einzelner Komponenten und ermöglicht damit nach Anschaffung neuer, für diesen Druck zugelassener Adsorber auch Hochdruckanwendungen bei einem Betriebsdruck bis zu $90\ bar(g)$.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war eine Bilanzierung aller ein- und austretenden Massenströme durch Messung im Produkt- und Offgas nicht möglich. Unter Verwendung der vorhandenen Definer könnten derartige Untersuchungen durchgeführt werden und anhand einer Bilanzierung die Ausbeute des Prozesses zur Bestimmung der Wirtschaftlichkeit bestimmt werden. Zudem kann in Verbindung mit den detaillierten Messdaten die Entwicklung eines Simulationsmodells durchgeführt werden und öffnet damit Wege für kostengünstige Anwendungen wie Scale-Up zu einer Pilotanlage oder Entwicklung eines marktfähigen Produktes.

6. Anhang

Tabelle 6.1 - Ventilstellungen

Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Adsorber 1	AD1	AD2	AD3	EQ1DN	PPG	EQ2DN	BD	PG	EQ1UP	EQ2UP	P1	P2
Adsorber 2	BD	PG	EQ1UP	EQ2UP	P1	P2	AD1	AD2	AD3	EQ1DN	PPG	EQ2DN
Adsorber 3	EQ1DN	PPG	EQ2DN	BD	PG	EQ1UP	EQ2UP	P1	P2	AD1	AD2	AD3
Adsorber 4	EQ2UP	P1	P2	AD1	AD2	AD3	EQ1DN	PPG	EQ2DN	BD	PG	EQ1UP
Ventilbeschreibung	Bezeichnung											
Feed Adsorber 1	MV 21	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X
Feed Adsorber 2	MV 22	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X
Feed Adsorber 3	MV 23	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O
Feed Adsorber 4	MV 24	X	X	X	O	O	O	X	X	X	X	X
Offgas Adsorber 1	MV 31	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X
Offgas Adsorber 2	MV 32	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Offgas Adsorber 3	MV 33	X	X	X	O	O	X	X	X	X	X	X
Offgas Adsorber 4	MV 34	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X
Produkt Adsorber 1	MV41	O	O	O	X	X	X	X	X	X	O	O
Produkt Adsorber 2	MV42	X	X	X	X	O	O	O	O	X	X	X
Produkt Adsorber 3	MV 43	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O
Produkt Adsorber 4	MV 44	X	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X
Druckausgleich Adsorber 1	MV 51	X	X	X	O	O	O	X	O	O	X	X
Druckausgleich Adsorber 2	MV 52	X	O	O	O	X	X	X	X	O	O	O
Druckausgleich Adsorber 3	MV 53	O	O	O	X	O	O	O	X	X	X	X
Druckausgleich Adsorber 4	MV 54	O	X	X	X	X	X	O	O	X	O	O
Proportionalventil	PV1	X	\	O	X	\	O	X	\	O	X	\	O

Legende: Offen: O Geschlossen: X Teilgeöffnet: \

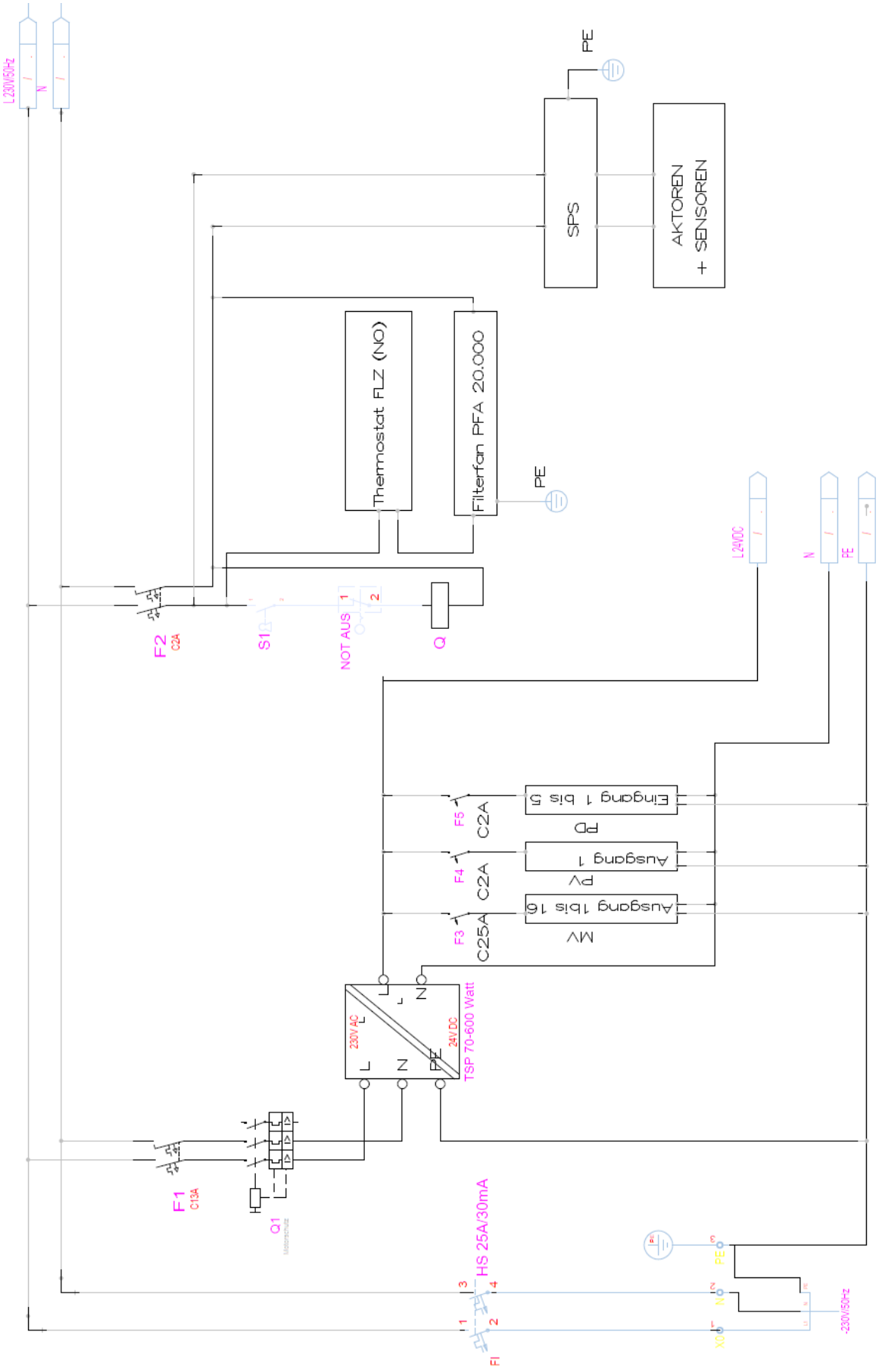


Abbildung 6.1 - Schaltplan der PSA

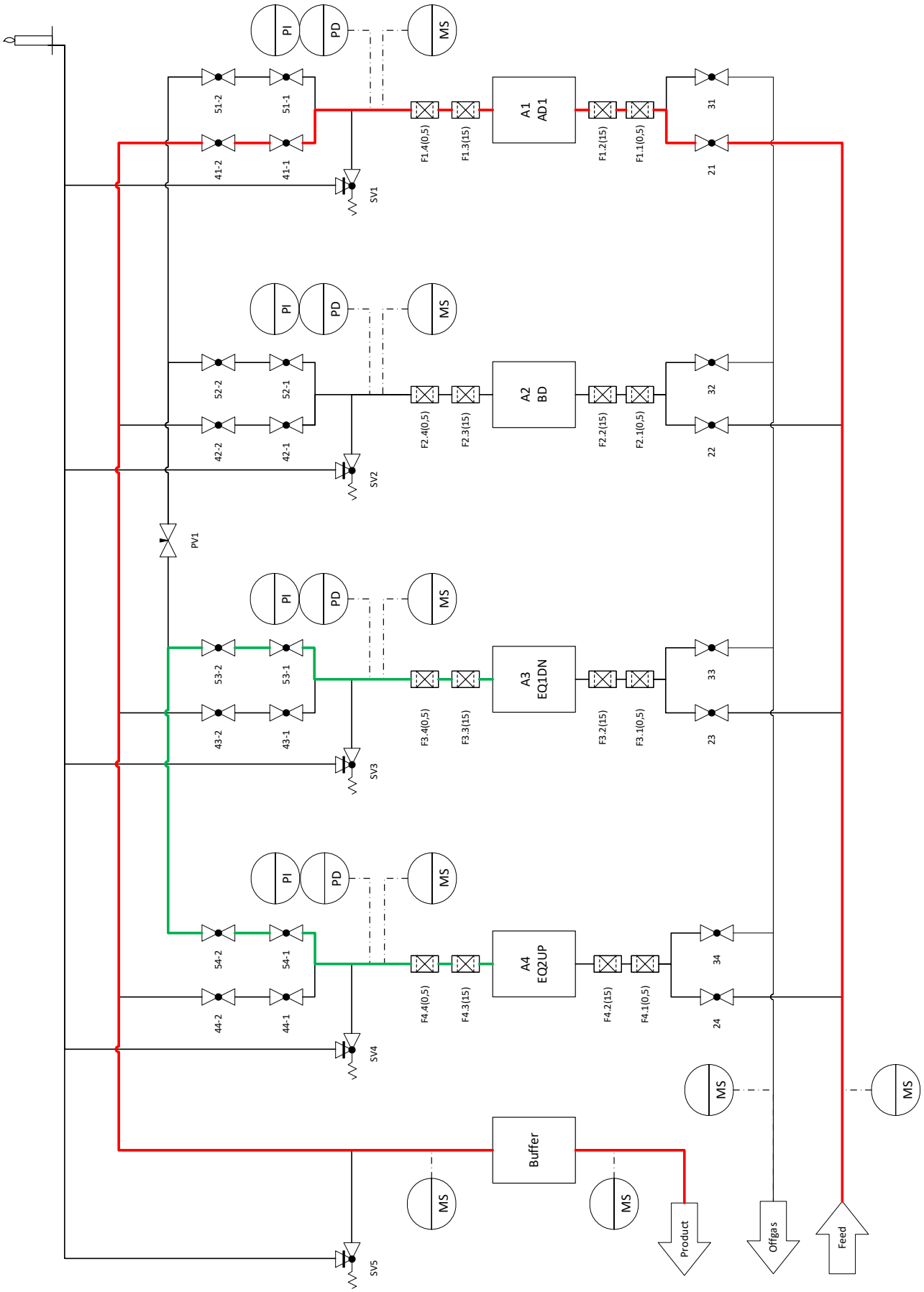


Abbildung 6.2 - Gaswege während Step 1

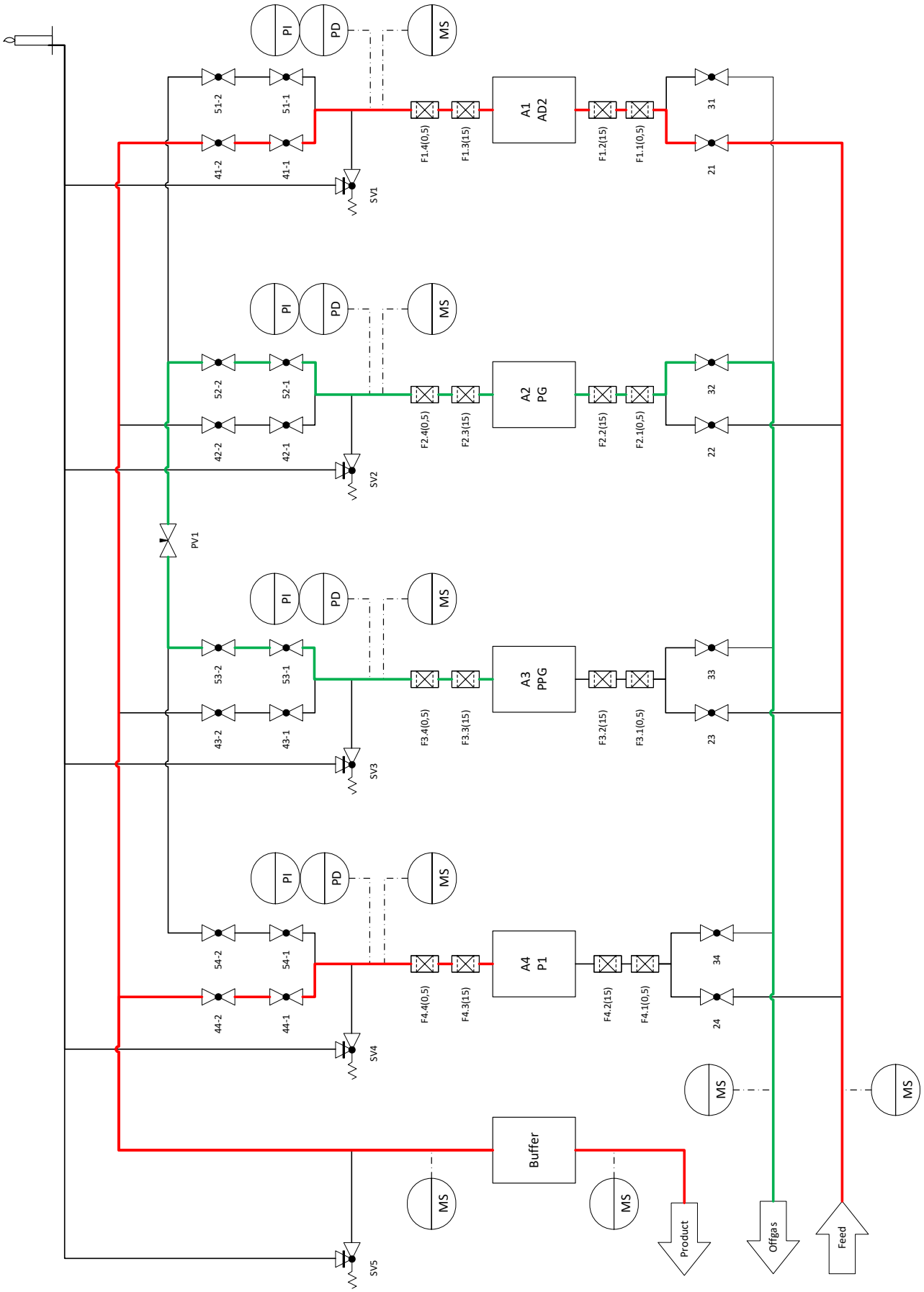


Abbildung 6.3 - Gaswege während Step 2

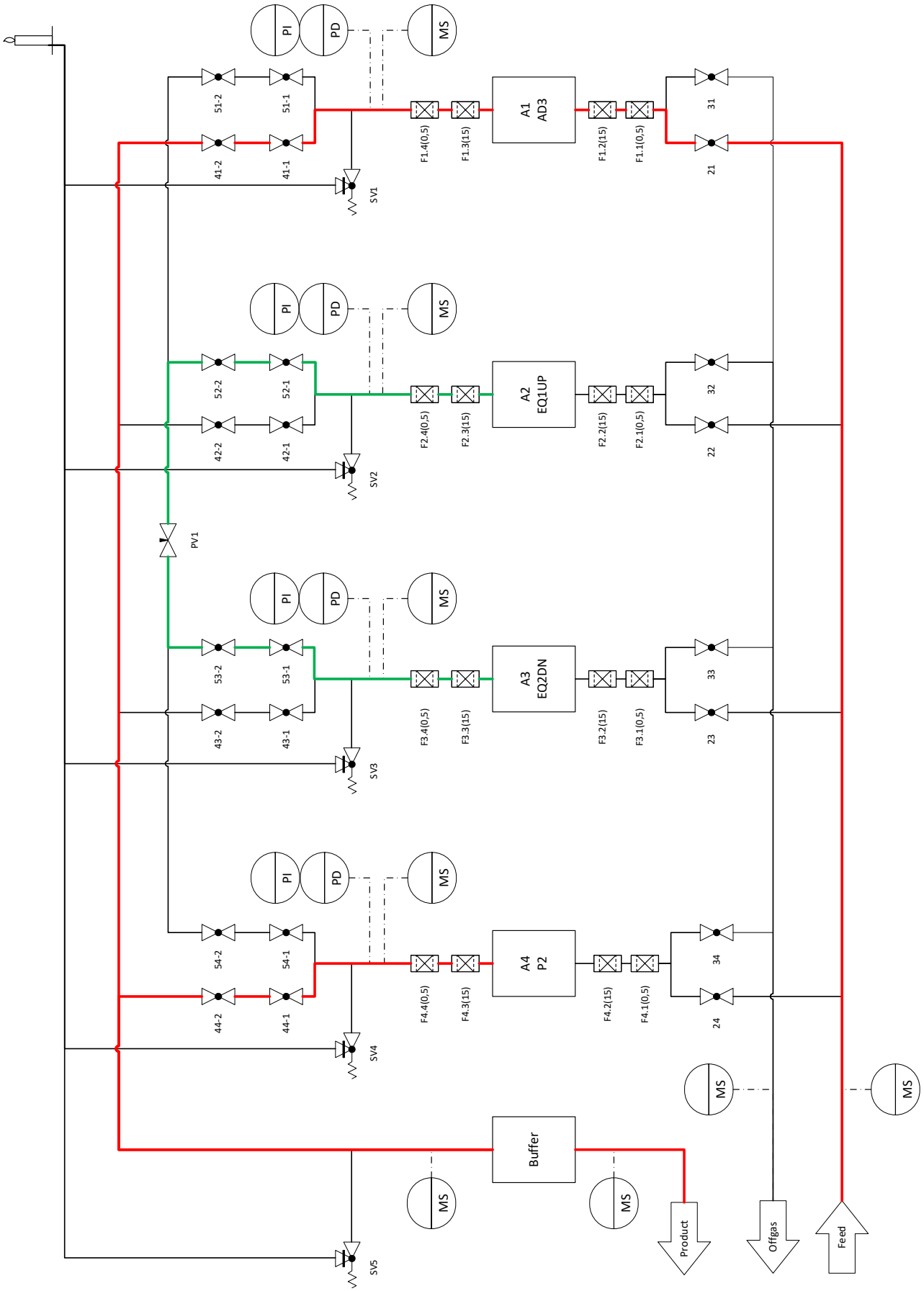


Abbildung 6.4 - Gaswege während Step 3

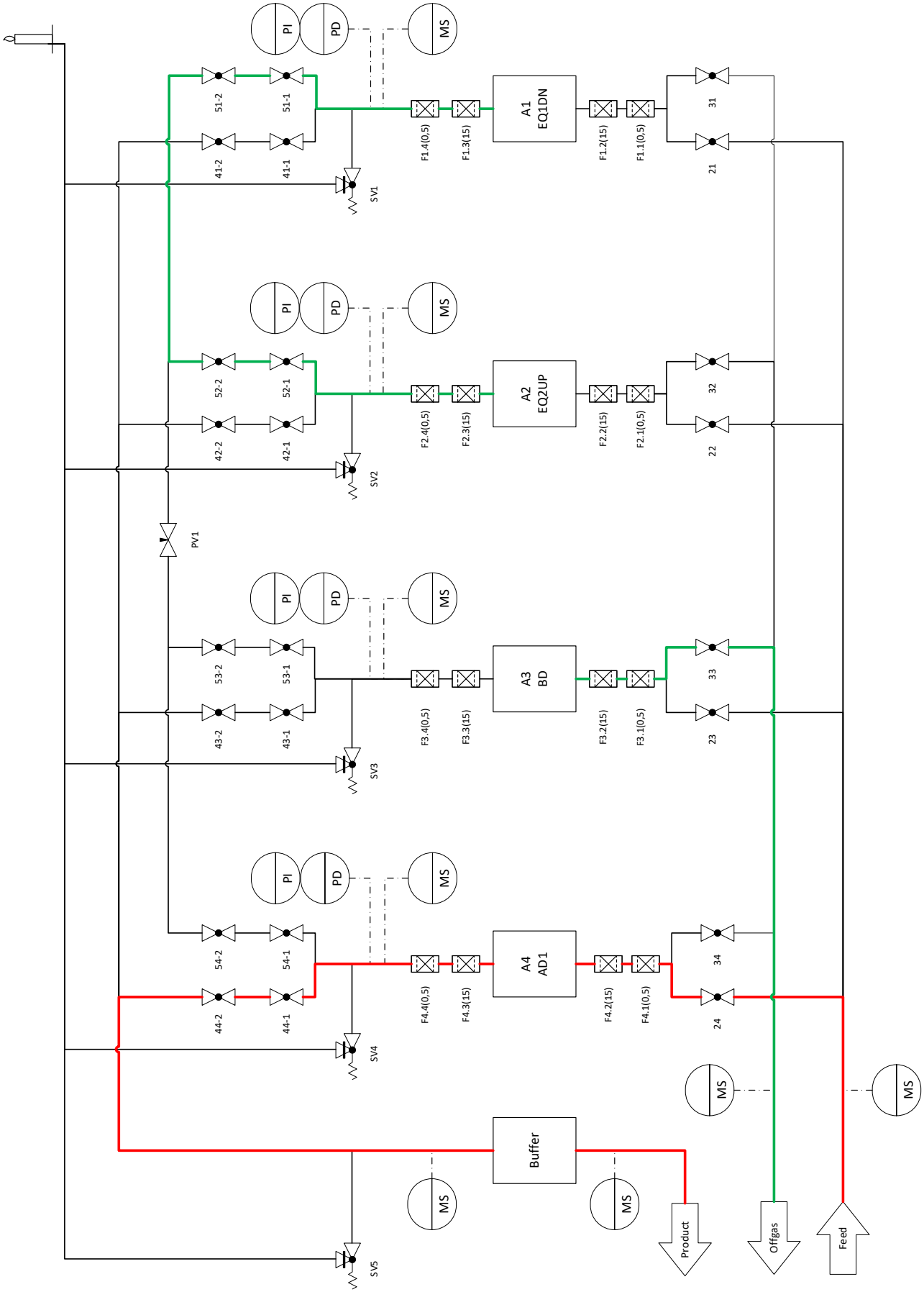


Abbildung 6.5 - Gaswege während Step 4

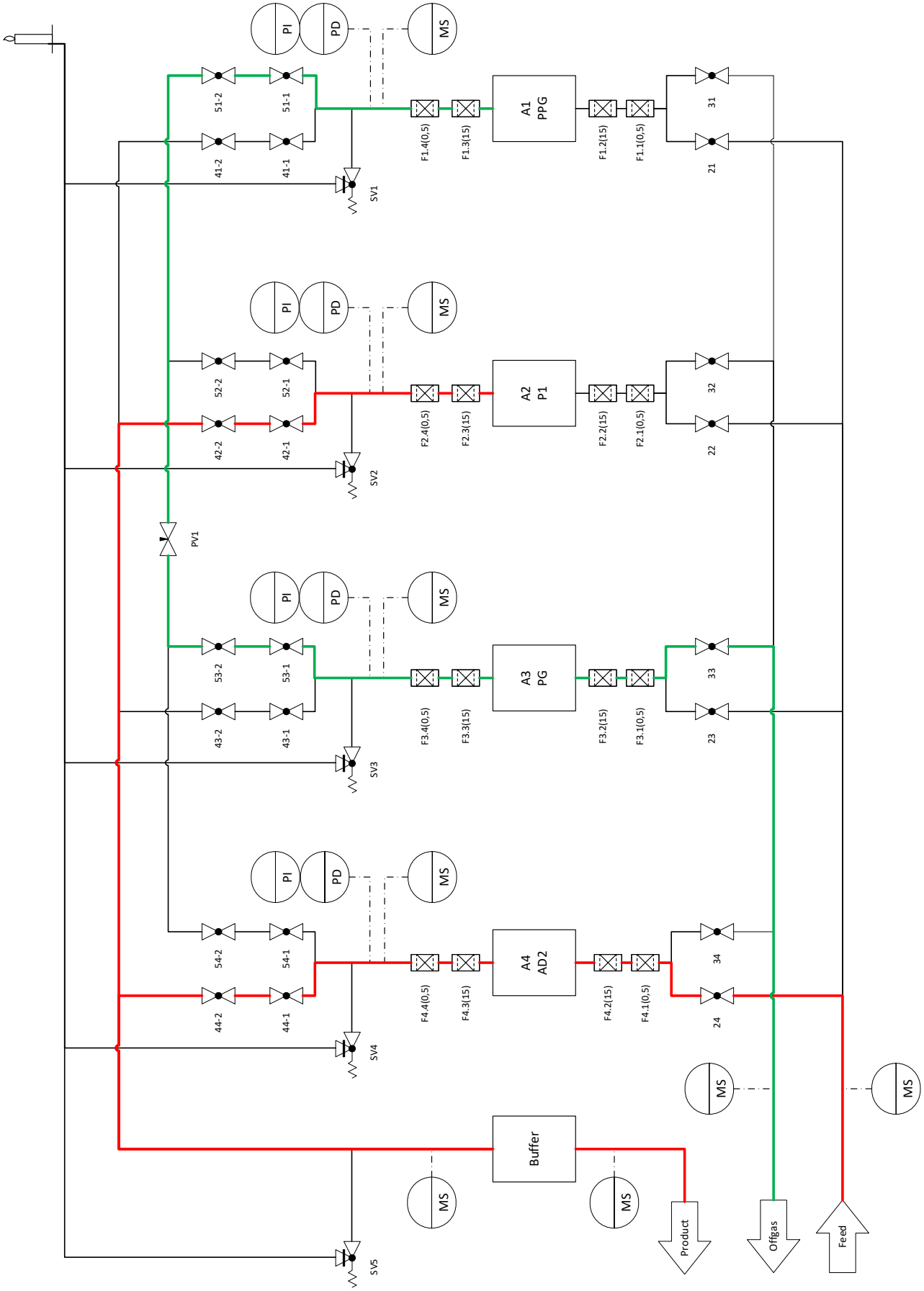


Abbildung 6.6 - Gaswege während Step 5

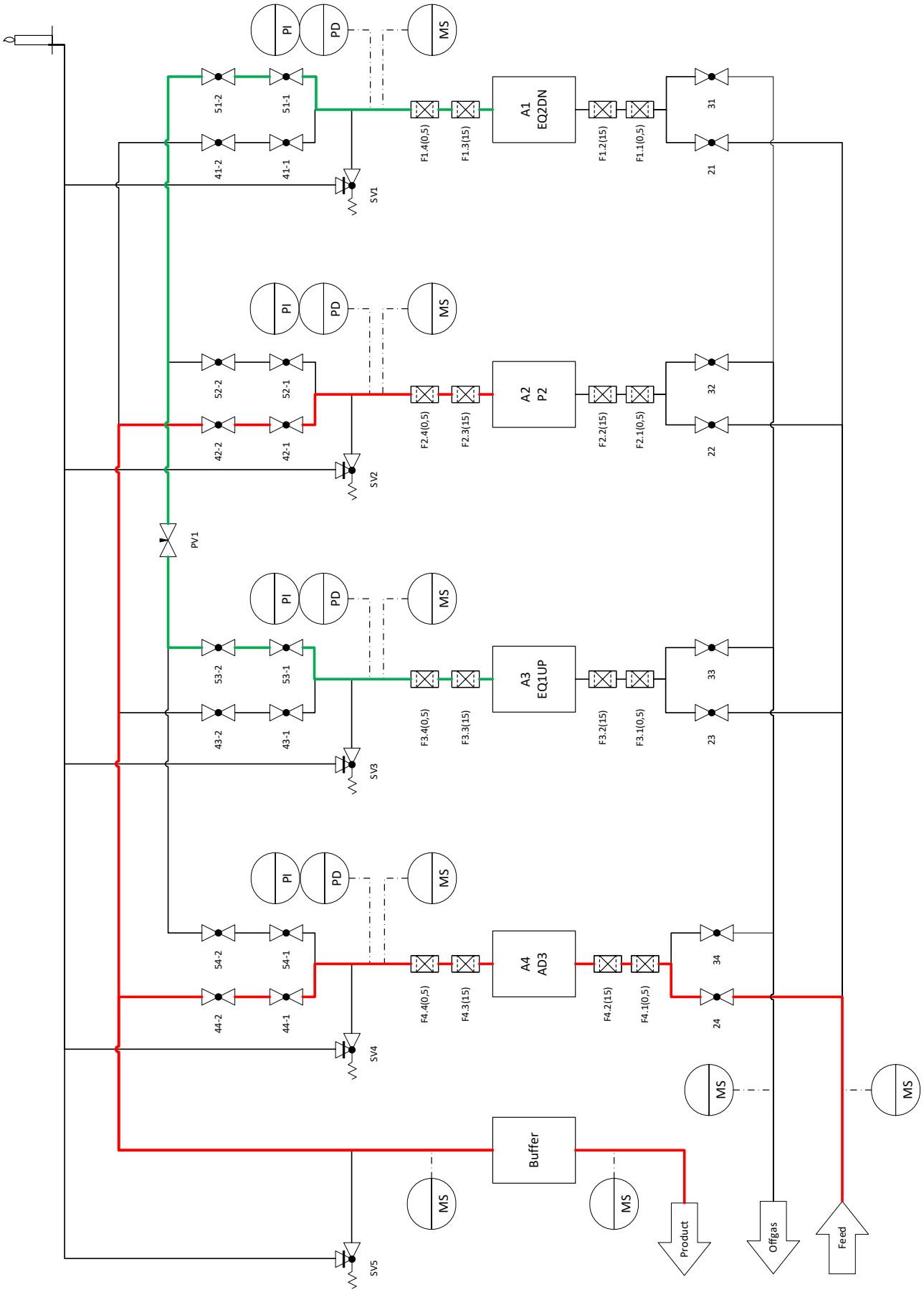


Abbildung 6.7 - Gaswege während Step 6

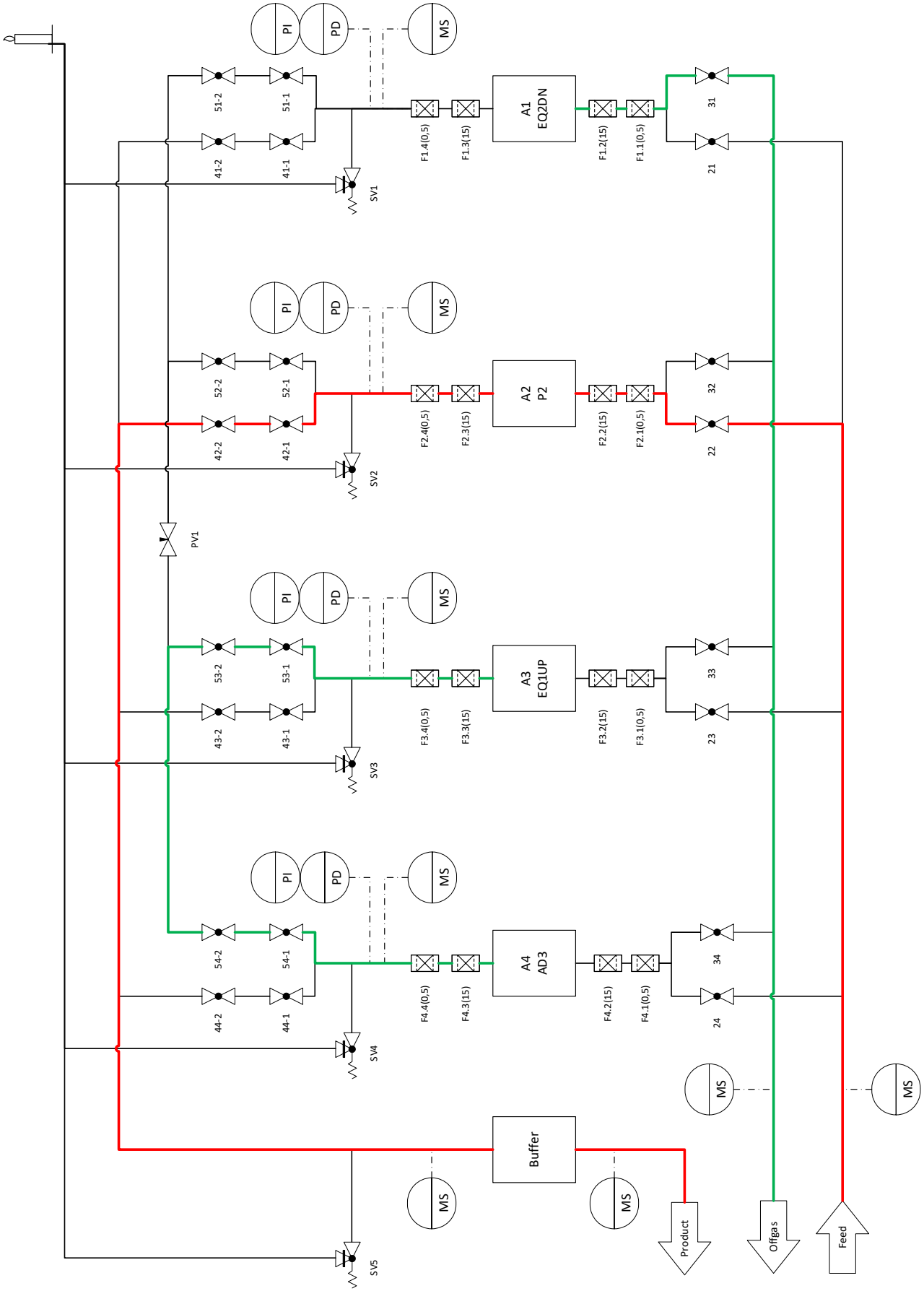


Abbildung 6.8 - Gaswege während Step 7

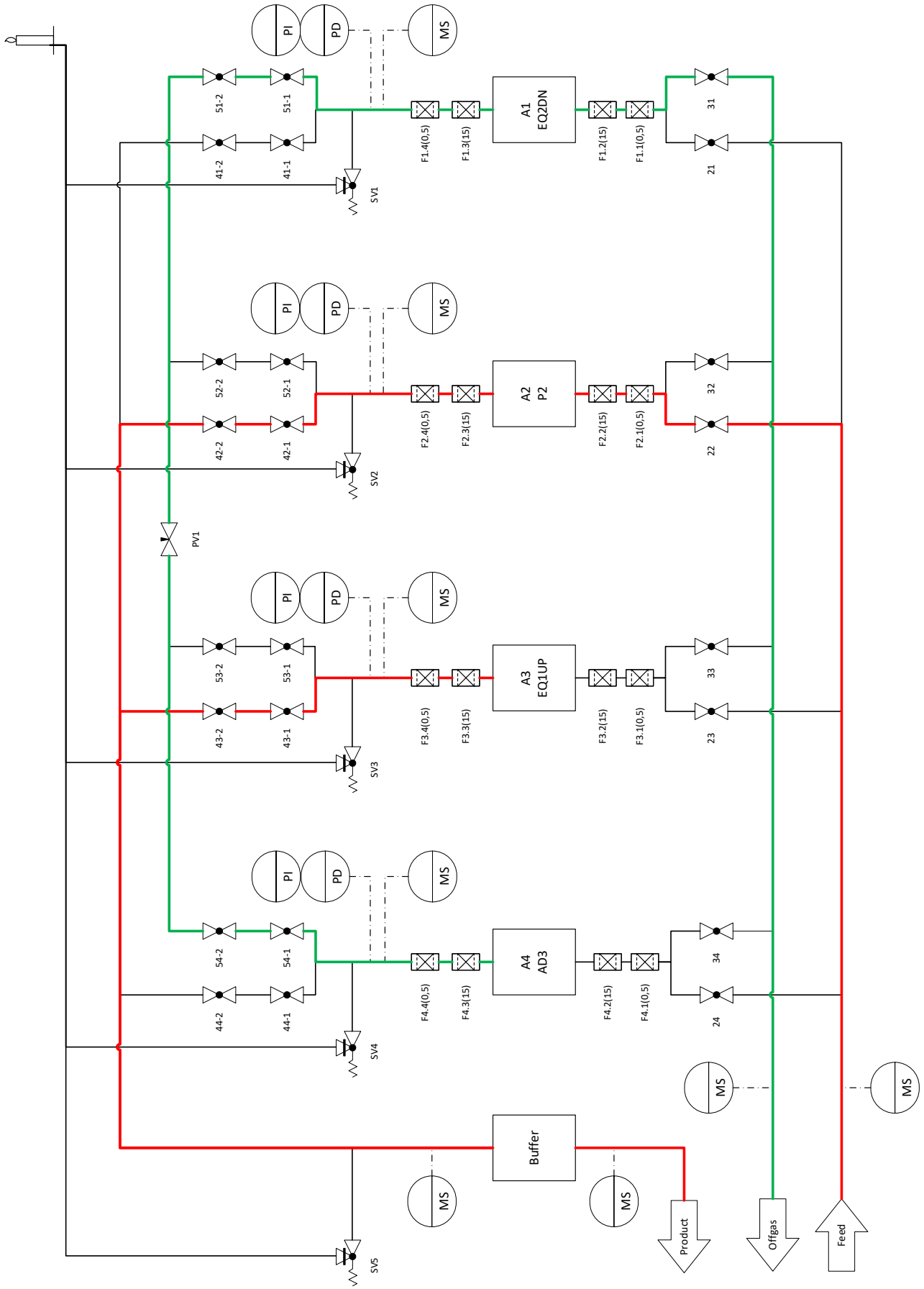


Abbildung 6.9 - Gaswege während Step 8

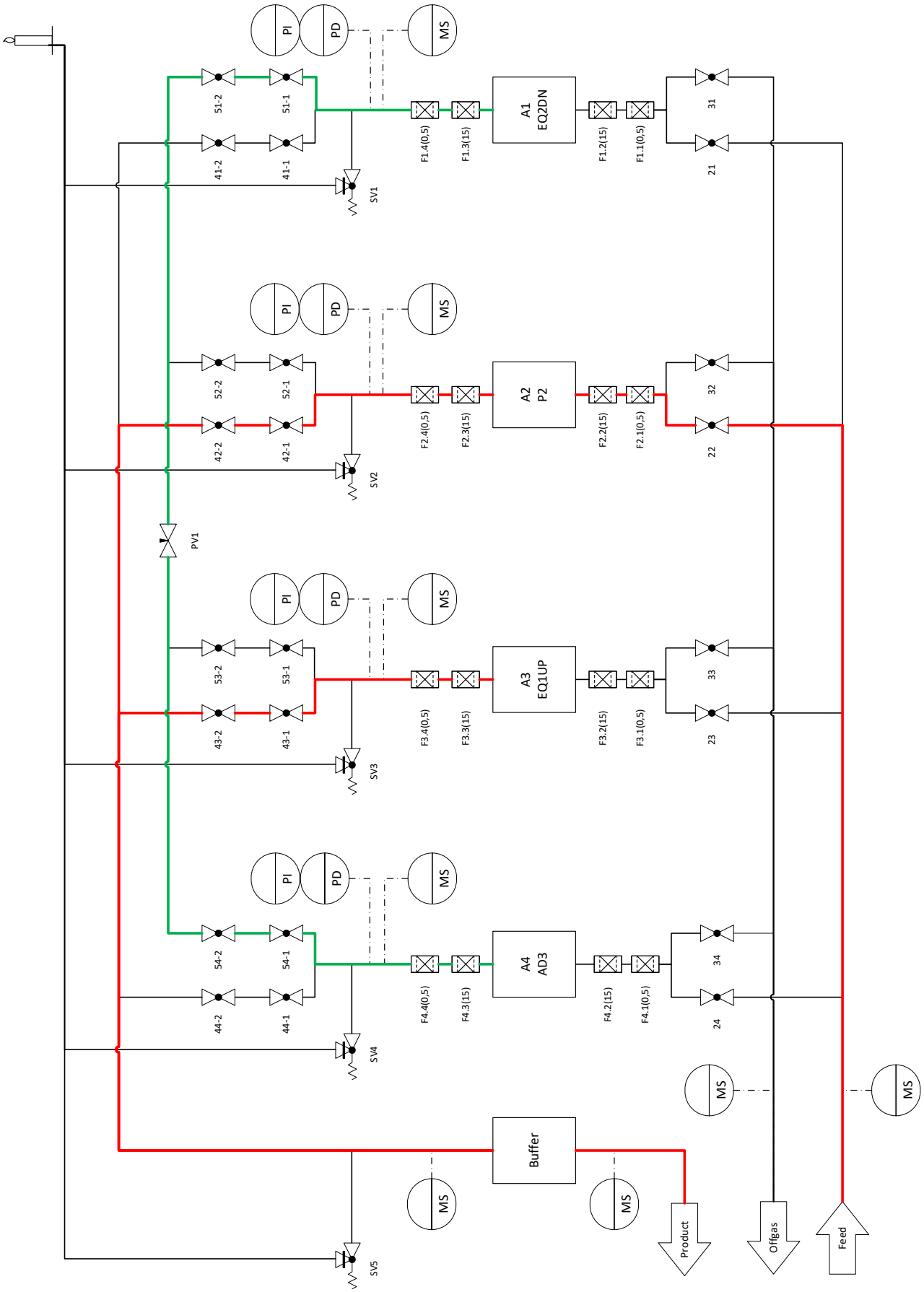


Abbildung 6.10 - Gaswege während Step 9

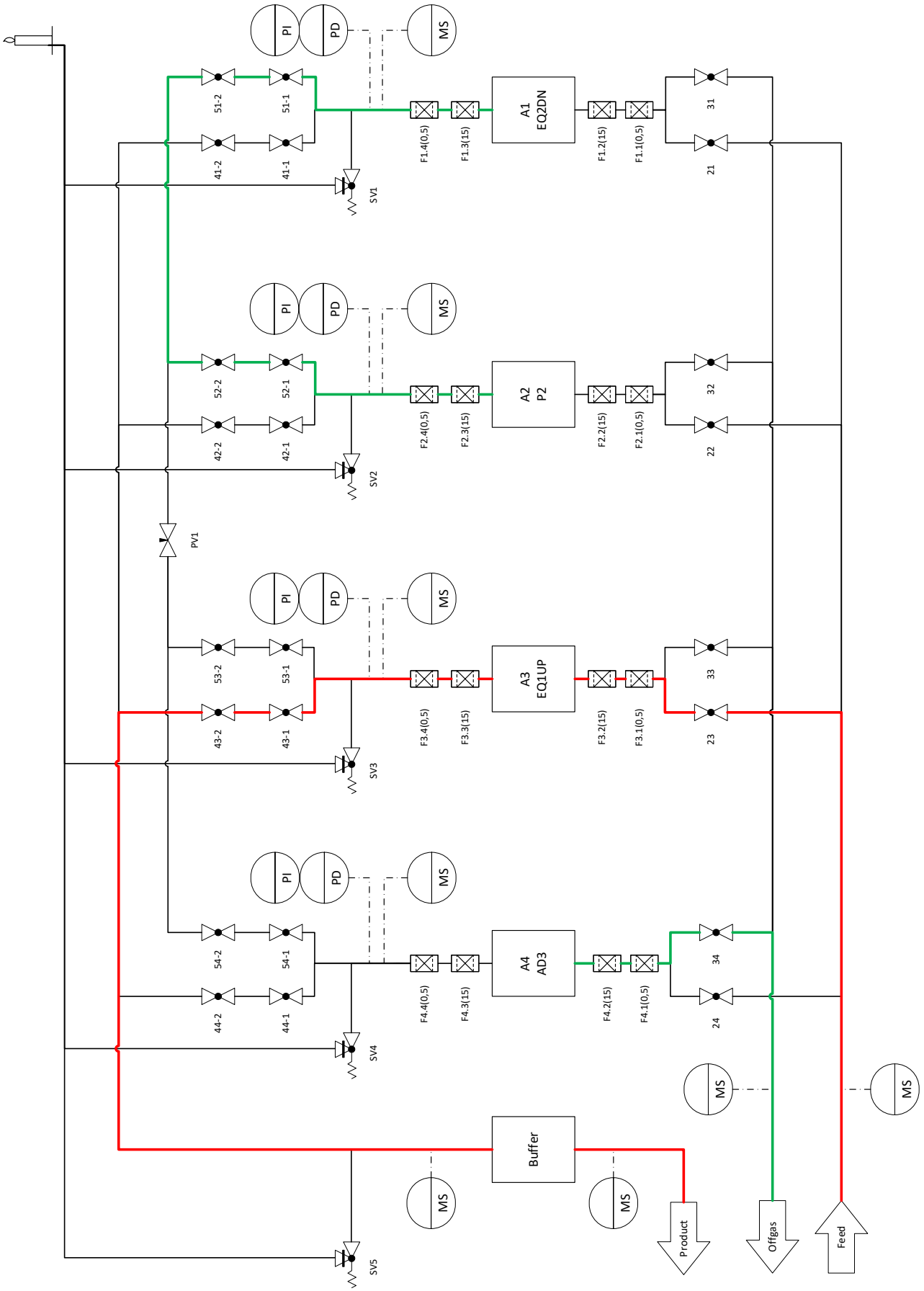


Abbildung 6.11 - Gaswege während Step 10

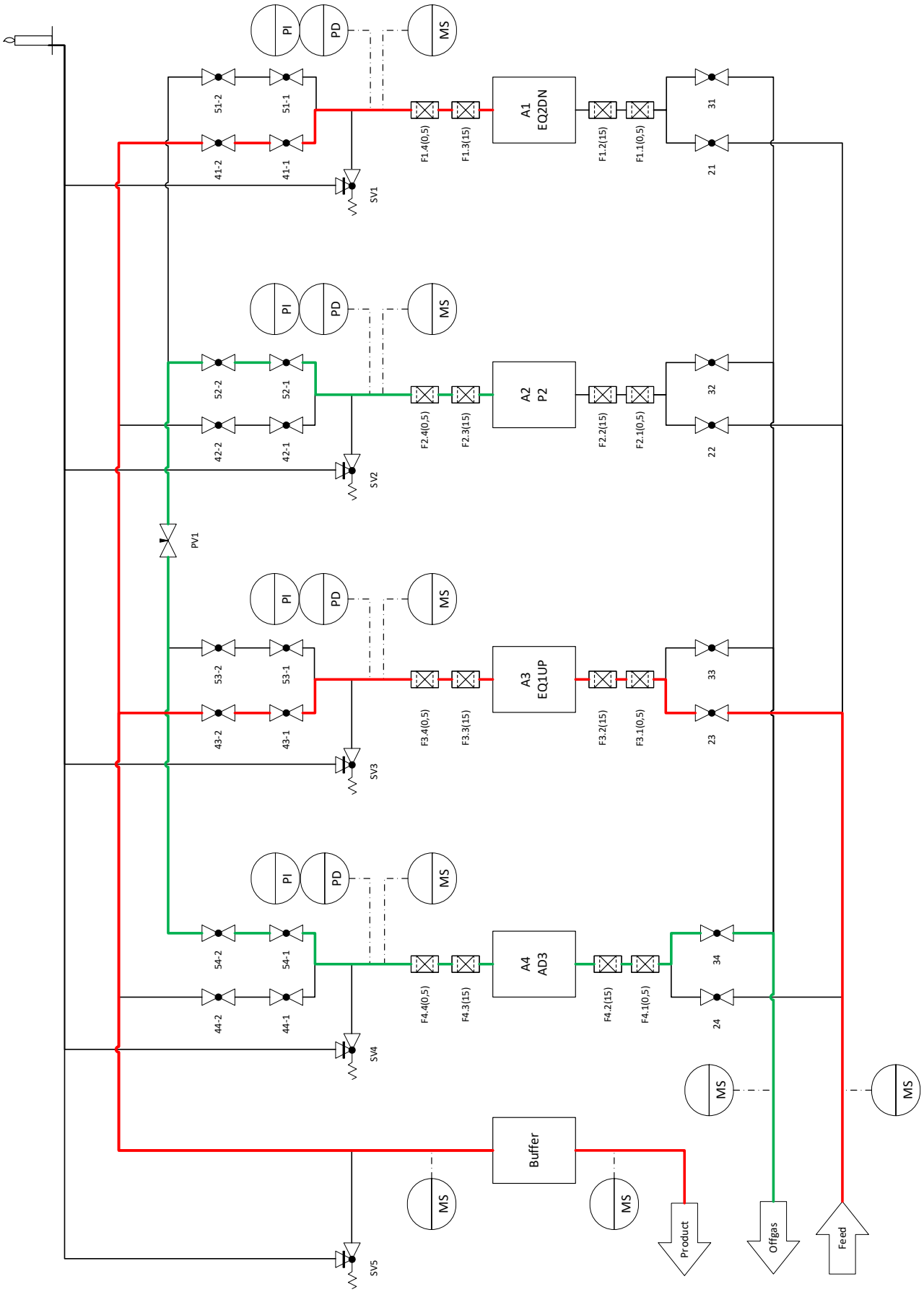


Abbildung 6.12 - Gaswege während Step 11

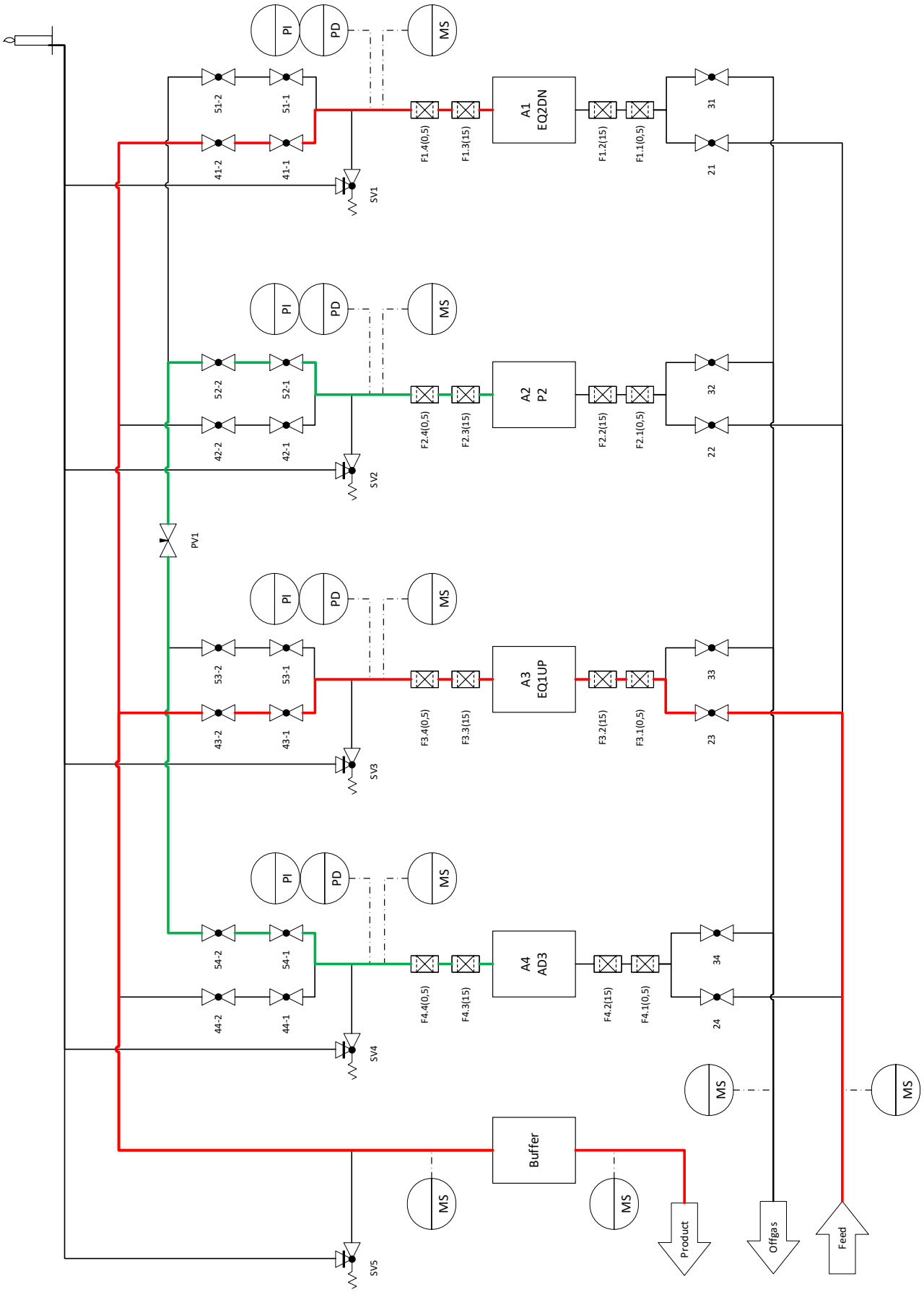


Abbildung 6.13 - Gaswege während Step 1

Tabelle 6.2 - Variablen der Steuerung

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
AI_0001	REAL	pressure-control_ads1	YES	General format	0	0.3621095	%AI0001
AI_0002	REAL	pressure-control_ads2	YES	General format	0	0.2398885	%AI0003
AI_0003	REAL	pressure-control_ads3	YES	General format	0	-0.1019809	%AI0005
AI_0004	REAL	pressure-control_ads4	YES	General format	0	0.1205039	%AI0007
AI_0005	REAL	PV_actualvalue	YES	General format	0	14.96701	%AI0009
AO_0001	REAL	PV_desiredvalue	YES	General format	0	15.0	%AQ0001
Counter01	WORD	StepCounter	YES	Decimal	3		<Symbolic>
Counter01[0]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
Counter01[1]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
Counter01[2]	WORD		YES	Decimal	0	22528	<Symbolic>
CurrentCycleTime	REAL		YES	General format	0	0.0	%R00089
CycleCounter	WORD		YES	Decimal	3		<Symbolic>
CycleCounter[0]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
CycleCounter[1]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
CycleCounter[2]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
CycleNumber	INT		YES	Decimal	0	0	%R00091
CycleTime	REAL		YES	General format	0	0.0	%R00025
DO_0001	BOOL	Feed-input_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q00001
DO_0002	BOOL	Feed-input_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q00002
DO_0003	BOOL	Feed-input_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q00003
DO_0004	BOOL	Feed-input_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q00004

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
DO_0005	BOOL	Offgas-output_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q00005
DO_0006	BOOL	Offgas-output_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q00006
DO_0007	BOOL	Offgas-output_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q00007
DO_0008	BOOL	Offgas-output_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q00008
DO_0009	BOOL	product-output_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q00009
DO_0010	BOOL	product-output_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q00010
DO_0011	BOOL	product-output_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q00011
DO_0012	BOOL	product-output_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q00012
DO_0013	BOOL	equalization_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q00013
DO_0014	BOOL	equalization_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q00014
DO_0015	BOOL	equalization_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q00015
DO_0016	BOOL	equalization_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q00016
Druck_1	REAL	Pressure-sensor_ads1	YES	General format	7		%AI1021
Druck_1[0]	REAL	Value	YES	General format	0	0.3621095	%AI1021
Druck_1[1]	REAL	Lower limit	YES	General format	0	0.0	%AI1023
Druck_1[2]	REAL	Upper limit	YES	General format	0	100.0	%AI1025
Druck_1[3]	REAL	Measuring error	YES	General format	0	0.5	%AI1027
Druck_1[4]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1029
Druck_1[5]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1031
Druck_1[6]	REAL	Unit	YES	General format	0	2.0	%AI1033
Druck_2	REAL	Pressure-sensor_ads2	YES	General format	7		%AI1035
Druck_2[0]	REAL	Value	YES	General format	0	0.2398885	%AI1035

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
Druck_2[1]	REAL	Lower limit	YES	General format	0	0.0	%AI1037
Druck_2[2]	REAL	Upper limit	YES	General format	0	100.0	%AI1039
Druck_2[3]	REAL	Measuring error	YES	General format	0	0.5	%AI1041
Druck_2[4]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1043
Druck_2[5]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1045
Druck_2[6]	REAL	Unit	YES	General format	0	2.0	%AI1047
Druck_3	REAL	Pressure-sensor_ads3	YES	General format	7		%AI1049
Druck_3[0]	REAL	Value	YES	General format	0	-0.1019809	%AI1049
Druck_3[1]	REAL	Lower limit	YES	General format	0	0.0	%AI1051
Druck_3[2]	REAL	Upper limit	YES	General format	0	100.0	%AI1053
Druck_3[3]	REAL	Measuring error	YES	General format	0	0.5	%AI1055
Druck_3[4]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1057
Druck_3[5]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1059
Druck_3[6]	REAL	Unit	YES	General format	0	2.0	%AI1061
Druck_4	REAL	Pressure-sensor_ads4	YES	General format	7		%AI1063
Druck_4[0]	REAL	Value	YES	General format	0	0.1205039	%AI1063
Druck_4[1]	REAL	Lower limit	YES	General format	0	0.0	%AI1065
Druck_4[2]	REAL	Upper limit	YES	General format	0	100.0	%AI1067
Druck_4[3]	REAL	Measuring error	YES	General format	0	0.5	%AI1069
Druck_4[4]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1071
Druck_4[5]	REAL		YES	General format	0	0.0	%AI1073
Druck_4[6]	REAL	Unit	YES	General format	0	2.0	%AI1075

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
ElapsedTime	INT		YES	Decimal	0	0	%R00027
EndCycle	BOOL	StopButton	YES	On / Off	0	0	%I00003
manual_operation	BOOL		YES	On / Off	0	0	%Q01018
MV_21	BOOL	Feed_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q01001
MV_22	BOOL	Feed_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q01002
MV_23	BOOL	Feed_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q01003
MV_24	BOOL	Feed_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q01004
MV_31	BOOL	Offgas_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q01005
MV_32	BOOL	Offgas_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q01006
MV_33	BOOL	Offgas_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q01007
MV_34	BOOL	Offgas_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q01008
MV_41	BOOL	Product_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q01009
MV_42	BOOL	Product_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q01010
MV_43	BOOL	Product_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q01011
MV_44	BOOL	Product_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q01012
MV_51	BOOL	Equal_ads1	NO	On / Off	0	0	%Q01013
MV_52	BOOL	Equal_ads2	NO	On / Off	0	0	%Q01014
MV_53	BOOL	Equal_ads3	NO	On / Off	0	0	%Q01015
MV_54	BOOL	Equal_ads4	NO	On / Off	0	0	%Q01016
p_level_BD	REAL		YES	General format	0	0.0	%R00037
p_level_EQ1	REAL		YES	General format	0	13.0	%R00031

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
p_level_EQ2	REAL		YES	General format	0	4.0	%R00035
p_level_P1	REAL		YES	General format	0	19.0	%R00041
p_level_P2	REAL		YES	General format	0	20.0	%R00043
p_level_PG	REAL		YES	General format	0	0.0	%R00039
p_level_PPG	REAL		YES	General format	0	8.0	%R00033
pc2	BOOL	Delay input	NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pc3	BOOL	Delay inpug	NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pcv2	BOOL	Delay output	NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pcv3	BOOL	Delay output	NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer02	TOF	Delay			0		<Symbolic>
pressure_control.Timer02.IN	BOOL		NO	On / Off	0	1	<Symbolic>
pressure_control.Timer02.PT	DINT	Delay time	YES	Decimal	0	5000	<Symbolic>
pressure_control.Timer02.Q	BOOL		NO	On / Off	0	1	<Symbolic>
pressure_control.Timer02.ET	DINT		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer02.ENO	BOOL		NO	On / Off	0	1	<Symbolic>
pressure_control.Timer02.TI	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer03	TOF	Delay			0		<Symbolic>
pressure_control.Timer03.IN	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer03.PT	DINT	Delay time	YES	Decimal	0	5000	<Symbolic>
pressure_control.Timer03.Q	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer03.ET	DINT		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
pressure_control.Timer03.ENO	BOOL		NO	On / Off	0	1	<Symbolic>

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
pressure_control.Timer03.TI	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
Pressurization	BOOL	Order	YES	On / Off	0	0	%Q01017
pressurizing	BOOL	Task	NO	On / Off	0	0	%Q01019
PV_closed	REAL		YES	General format	0	0.0	<Symbolic>
PV_IST	REAL	PV actual value	YES	General format	4		%AI1077
PV_IST[0]	REAL	Value	YES	General format	0	0.0	%AI1077
PV_IST[1]	REAL	Lower limit	YES	General format	0	0.0	%AI1079
PV_IST[2]	REAL	Upper limit	YES	General format	0	100.0	%AI1081
PV_IST[3]	REAL	Unit	YES	General format	0	4.0	%AI1083
PV_open	REAL		YES	General format	0	35.0	%R00085
PV_pressureexchange	REAL		YES	General format	0	15.0	%R00083
PV_SOLL	REAL	Desired value	YES	General format	0	50.0	%AQ1001
REALElapsedTime	REAL		YES	General format	0	0.0	%R00087
StartCycle	BOOL	StartButton	YES	On / Off	0	0	%I00002
step_AD1	INT		YES	Decimal	0	11	%R00053
step_AD2	INT		YES	Decimal	0	5	%R00055
step_AD3	INT		YES	Decimal	0	2	%R00057
step_AD4	INT		YES	Decimal	0	8	%R00059
StepCountReset	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
StepFactor1	REAL		YES	General format	0	0.0625	%R00001
StepFactor2	REAL		YES	General format	0	0.125	%R00003
StepFactor3	REAL		YES	General format	0	0.0625	%R00005

Name	DataType	Description	Retentive	DisplayFormat	ArrayDimension	InitialValue	IOAddress
StepIndex	INT		NO	Decimal	0	0	%M00017
StepIndexLD	INT	Help variable	YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
StepTime	REAL	Actual step time	YES	General format	0	2.0	%R00029
StepTime1	REAL	Set parameter	YES	General format	0	60.0	%R00007
StepTime2	REAL	Set parameter	YES	General format	0	120.0	%R00009
StepTime3	REAL	Set parameter	YES	General format	0	60.0	%R00011
STInt	INT	Step time as INT	YES	Decimal	0	2	<Symbolic>
Timer01	WORD	Time Counter	YES	Decimal	3		<Symbolic>
Timer01[0]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
Timer01[1]	WORD		YES	Decimal	0	2	<Symbolic>
Timer01[2]	WORD		YES	Decimal	0	0	<Symbolic>
TimerReset	BOOL		NO	On / Off	0	0	<Symbolic>
ZeroToOne	BOOL	Help variable	NO	On / Off	0	0	<Symbolic>

```
if StepIndex=1 then

    MV_21:=1;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    if (Druck_2[0] >=p_level_BD)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_32:=pcv2;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=1;
    MV_42:=0;
    MV_43:=0;
    MV_44:=0;

    MV_51:=0;
    MV_52:=0;
    if(Druck_3[0] >= p_level_EQ1)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_53:=pcv3;
    MV_54:=1;

    PV_SOLL:=PV_closed;

    step_AD1:=1;
    step_AD2:=7;
    step_AD3:=4;
    step_AD4:=10;

    CurrentCycleTime:=REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.14 - Schaltbefehle für Schritt 1

```
if StepIndex=2 then

    MV_21:=1;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=1;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=1;
    MV_42:=0;
    MV_43:=0;
    if (Druck_4[0] <= p_level_P1)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_44:=pcv2;

    MV_51:=0;
    MV_52:=1;
    if (Druck_3[0] >= p_level_PPG)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_53:=pcv3;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_pressureexchange;

    step_AD1:=2;
    step_AD2:=8;
    step_AD3:=5;
    step_AD4:=11;

    CurrentCycleTime:=StepTime1+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.15 - Schaltbefehle für Schritt 2

```
if StepIndex=3 then

    MV_21:=1;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=1;
    MV_42:=0;
    MV_43:=0;
    MV_44:=1;

    MV_51:=0;
    MV_52:=1;
    if (Druck_3[0] >= p_level_EQ2)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_53:=pcv3;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_open;

    step_AD1:=3;
    step_AD2:=9;
    step_AD3:=6;
    step_AD4:=12;

    CurrentCycleTime:=StepTime1+StepTime2+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.16 - Schaltbefehle für Schritt 3

```
if StepIndex=4 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=1;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    if (Druck_3[0] >= p_level_BD)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_33:=pcv2;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    MV_42:=0;
    MV_43:=0;
    MV_44:=1;

    if (Druck_1[0] >= p_level_EQ1)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_51:=pcv3;
    MV_52:=1;
    MV_53:=0;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_closed;

    step_AD1:=4;
    step_AD2:=10;
    step_AD3:=7;
    step_AD4:=1;

    CurrentCycleTime:=StepTime1+StepTime2+StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.17 - Schaltbefehle für Schritt 4

```
if StepIndex=5 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=1;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=1;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    if (Druck_2[0] <= p_level_P1)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_42:=pcv2;
    MV_43:=0;
    MV_44:=1;

    if (Druck_1[0] >= p_level_PPG)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_51:=pcv3;
    MV_52:=0;
    MV_53:=1;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_pressureexchange;

    step_AD1:=5;
    step_AD2:=11;
    step_AD3:=8;
    step_AD4:=2;

    CurrentCycleTime:=2.0*StepTime1+StepTime2+StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.18 - Schaltbefehle für Schritt 5

```
if StepIndex=6 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=0;
    MV_24:=1;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    MV_42:=1;
    MV_43:=0;
    MV_44:=1;

    if (Druck_1[0] >= p_level_EQ2)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_51:=pcv2;
    MV_52:=0;
    MV_53:=1;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_open;

    step_AD1:=6;
    step_AD2:=12;
    step_AD3:=9;
    step_AD4:=3;

    CurrentCycleTime:=2.0*StepTime1+2.0*StepTime2+StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.19 - Schaltbefehle für Schritt 6

```
if StepIndex=7 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=1;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    if (Druck_1[0] >= p_level_BD)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_31:=pcv2;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    MV_42:=1;
    MV_43:=0;
    MV_44:=0;

    MV_51:=0;
    MV_52:=0;
    MV_53:=1;
    if (Druck_4[0] >= p_level_EQ1)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_54:=pcv3;

    PV_SOLL:=PV_closed;

    step_AD1:=7;
    step_AD2:=1;
    step_AD3:=10;
    step_AD4:=4;

    CurrentCycleTime:=2.0*StepTime1+2.0*StepTime2+2.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.20 - Schaltbefehle für Schritt 7

```
if StepIndex=8 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=1;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    MV_31:=1;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    MV_42:=1;
    if (Druck_3[0] <= p_level_P1)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_43:=pcv2;
    MV_44:=0;

    MV_51:=1;
    MV_52:=0;
    MV_53:=0;
    if (Druck_4[0] >= p_level_PPG)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_54:=pcv3;

    PV_SOLL:=PV_pressureexchange;

    step_AD1:=8;
    step_AD2:=2;
    step_AD3:=11;
    step_AD4:=5;

    CurrentCycleTime:=3.0*StepTime1+2.0*StepTime2+2.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.21 - Schaltbefehle für Schritt 8

```
if StepIndex=9 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=1;
    MV_23:=0;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=0;
    MV_42:=1;
    MV_43:=1;
    MV_44:=0;

    MV_51:=1;
    MV_52:=0;
    MV_53:=0;
    if (Druck_4[0] >= p_level_EQ2)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_54:=pcv2;

    PV_SOLL:=PV_open;

    step_AD1:=9;
    step_AD2:=3;
    step_AD3:=12;
    step_AD4:=6;

    CurrentCycleTime:=3.0*StepTime1+3.0*StepTime2+2.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.22 - Schaltbefehle für Schritt 9

```
if StepIndex=10 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=1;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    if (Druck_4[0] >= p_level_BD)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_34:=pcv2;

    MV_41:=0;
    MV_42:=0;
    MV_43:=1;
    MV_44:=0;

    MV_51:=1;
    if (Druck_2[0] >= p_level_EQ1)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_52:=pcv3;
    MV_53:=0;
    MV_54:=0;

    PV_SOLL:=PV_closed;

    step_AD1:=10;
    step_AD2:=4;
    step_AD3:=1;
    step_AD4:=7;

    CurrentCycleTime:=3.0*StepTime1+3.0*StepTime2+3.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.23 - Schaltbefehle für Schritt 10

```
if StepIndex=11 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=1;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=1;

    if(Druck_1[0] <= p_level_P1)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_41:=pcv2;
    MV_42:=0;
    MV_43:=1;
    MV_44:=0;

    MV_51:=0;
    if(Druck_2[0] >= p_level_PPG)
        then pc3:=1;
        else pc3:=0;
    end_if;
    MV_52:=pcv3;
    MV_53:=0;
    MV_54:=1;

    PV_SOLL:=PV_pressureexchange;

    step_AD1:=11;
    step_AD2:=5;
    step_AD3:=2;
    step_AD4:=8;

    CurrentCycleTime:=4.0*StepTime1+3.0*StepTime2+3.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.24 - Schaltbefehle für Schritt 11

```
if StepIndex=12 then

    MV_21:=0;
    MV_22:=0;
    MV_23:=1;
    MV_24:=0;

    MV_31:=0;
    MV_32:=0;
    MV_33:=0;
    MV_34:=0;

    MV_41:=1;
    MV_42:=0;
    MV_43:=1;
    MV_44:=0;

    MV_51:=0;
    if (Druck_2[0] >= p_level_EQ2)
        then pc2:=1;
        else pc2:=0;
    end_if;
    MV_52:=pcv2;
    MV_53:=0;
    MV_54:=1;

    PV_SOLL:=PV_open;

    step_AD1:=12;
    step_AD2:=6;
    step_AD3:=3;
    step_AD4:=9;

    CurrentCycleTime:=4.0*StepTime1+4.0*StepTime2+3.0*StepTime3+REALElapsedTime;

end_if;
```

Abbildung 6.25 - Schaltbefehle für Schritt 12

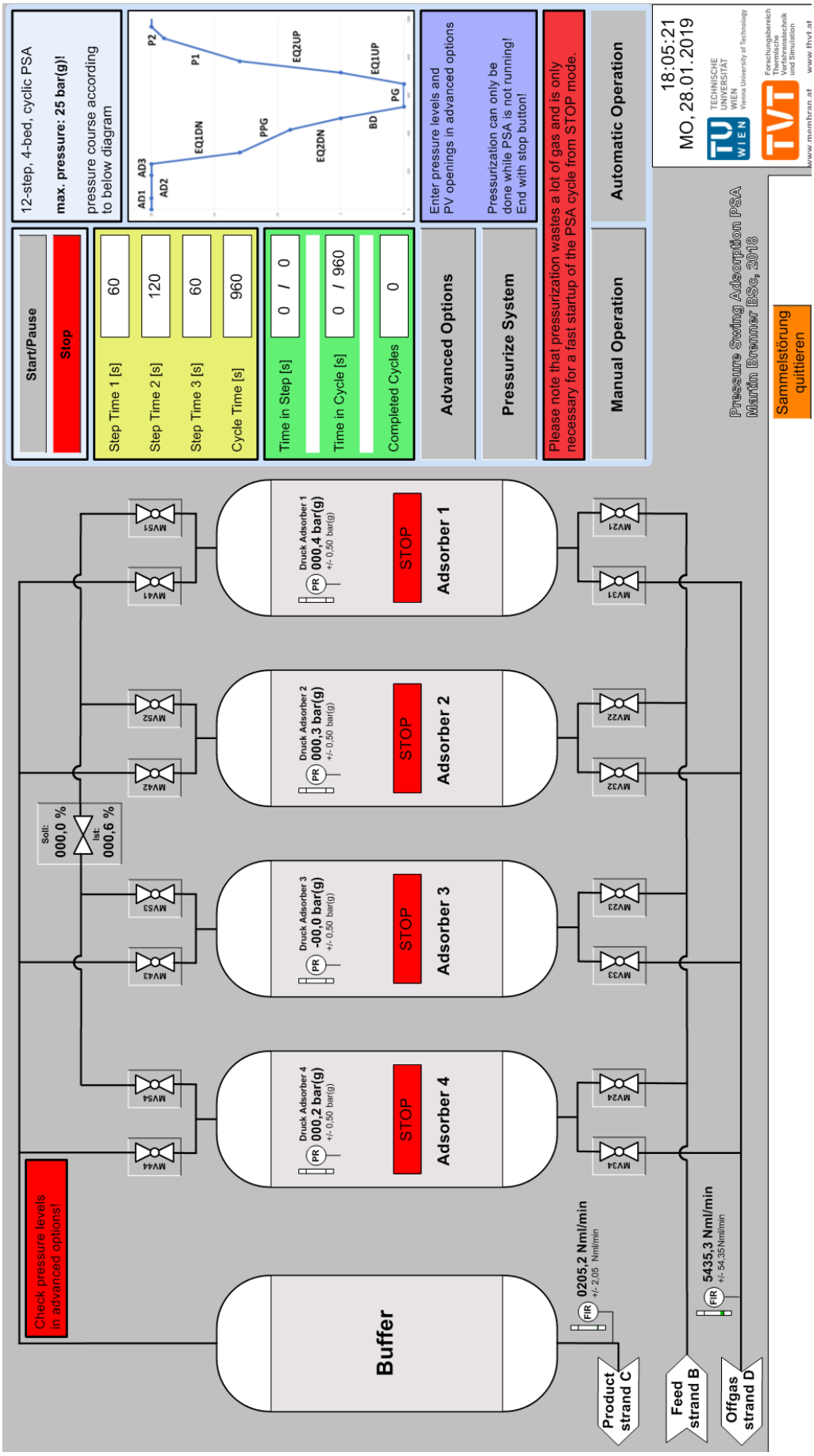


Abbildung 6.26 - grafische Benutzeroberfläche im Stop-Modus

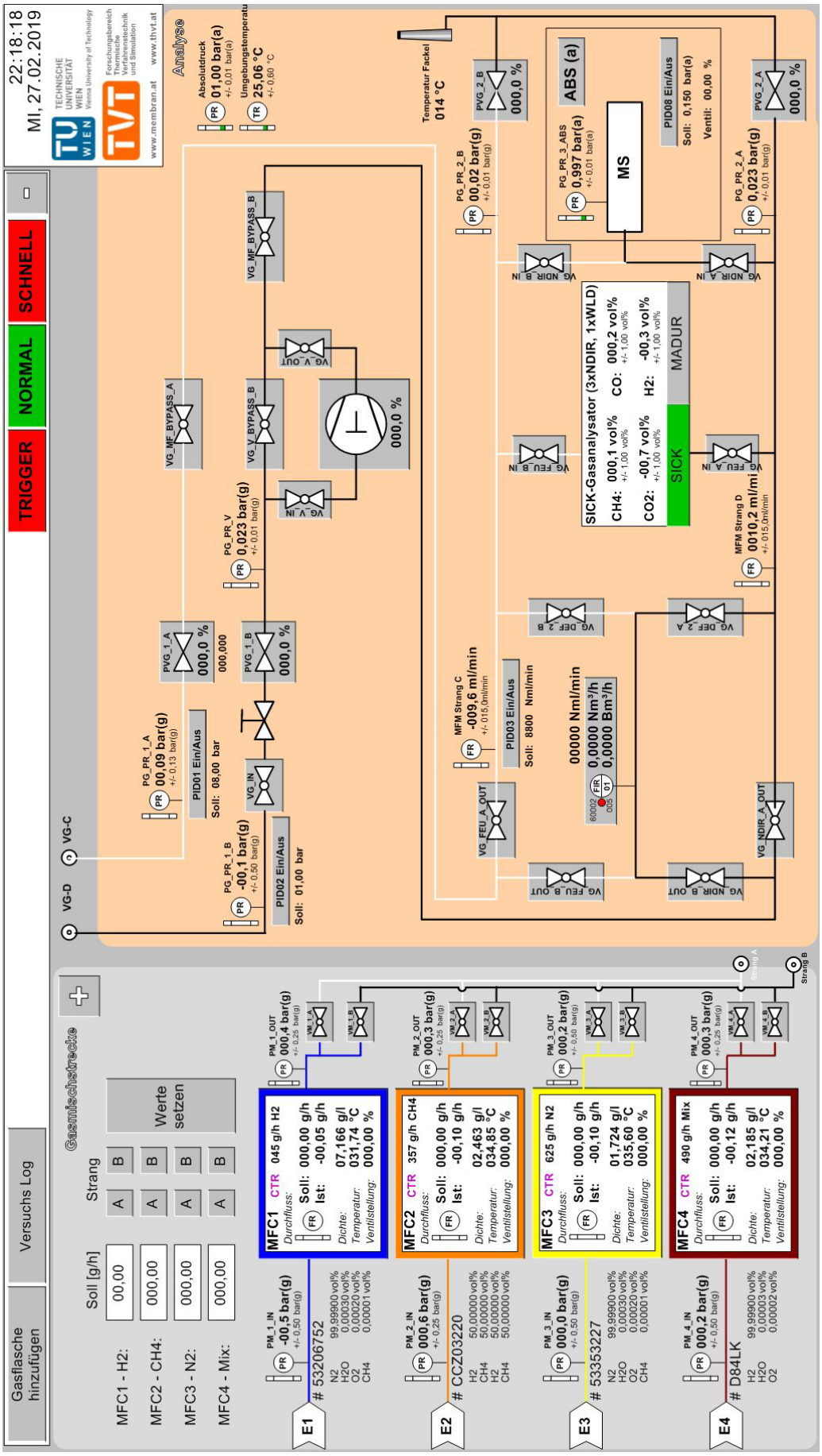


Abbildung 6.27 - Fließbild der Gasmischstrecke mit nachgeschalteter Analyse

7. Literaturverzeichnis

Anton Schweizer: Richtwerte für Strömungsgeschwindigkeiten. Online verfügbar unter https://www.schweizer-fn.de/stroemung/druckverlust/help_druckverlust.php, zuletzt geprüft am 08.01.2019.

Baksh, M.S.A.; Ackley, M. W. (2002): Pressure swing adsorption process for the production of hydrogen am 22.01.2002. Anmeldenr: US 09/373,749. Veröffentlichungsnr: US 6,340,382 B1. Prioriätsdaten: 13. Aug. 1999.

Bathen, Dieter; Breitbach, Marc (2001): Adsorptionstechnik. Berlin: Springer (VDI-Buch).

Brunauer, Emmett, Teller (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers 1938, S. 309–319. Online verfügbar unter https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01269a023.

Carolin Thiel (2005): Mikrowellenunterstützter Kristallisationseinschluss von Farbstoffmolekülen in die Poren von Zeolithen und Aluminiumphosphaten. Dissertation. Universität Bremen, Bremen. Fachbereiches 2 (Biologie/Chemie). Online verfügbar unter http://elib.suub.uni-bremen.de/diss/docs/E-Diss1210_Diss.pdf, zuletzt geprüft am 13.02.2019.

Chemgapedia: Adsorptions-/Desorptionshysterese. Unter Mitarbeit von Elke Heitling, Mathias Koch, Arne Kuhlmann, Edina Medra, Dr. Stefan Sander, Holger Schneider, Knut Schulz. Wiley Information Services GmbH. Online verfügbar unter http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/oberflaecheneigenschaften/medien/hysterese.png, zuletzt geprüft am 10.12.2018.

Chemgapedia: Adsorptionszone. Praktikum Adsorption (Methan bei 1200 hPa). Unter Mitarbeit von Helmut Papp, Arne Kuhlmann, Frank Rößner, Gisela Postler. Online verfügbar unter http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/einfuehrung/bilder/ads_zone.gif, zuletzt geprüft am 13.02.2019.

Chemgapedia: Durchbruchskurve. Praktikum Adsorption (Methan bei 1200 hPa). Unter Mitarbeit von Helmut Papp, Arne Kuhlmann, Frank Rößner, Gisela Postler. Online verfügbar unter http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/einfuehrung/bilder/durchbr_kurve.gif, zuletzt geprüft am 13.02.2019.

DVGW (2013): Gasbeschaffenheit. G 260. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.

Dynamic Sorption Specialists: Isotherme und Beladung einer PSA. Principle of PSA. The working capacity is between qads and qdes. By varying the adsorption and desorption pressure this working capacity can be changed in accordance with the isotherm (black curve). 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG. Online verfügbar unter https://www.dynamicsorption.com/applications/gas-separation/, zuletzt geprüft am 27.12.2018.

Fraunhofer Umsicht: Begriffe in der Adsorption. Unter Mitarbeit von Ralf Bertling. Online verfügbar unter https://www.initiative-mikroplastik.de/images/grafik_adsorption.png, zuletzt geprüft am 09.11.2018.

Grove, William Robert (1839): On voltaic series and the combination of gases by platinum. In: *Philosophical Magazine - The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Jornal Of Science* 14 (86), S. 127–130.

Hauffe, Karl; Morrison, S. Roy (1974): Adsorption. Eine Einführung in die Probleme der Adsorption. Berlin: Walter De Gruyter (De Gruyter Studienbuch). Online verfügbar unter http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10599333.

Hüttenrauch, Jens; Müller-Syring, Gert (2010): Zumischung von Wasserstoff zum Erdgas. In: *Energie Wasser Praxis* 61 (10), S. 68–71.

ICEBE TU Wien (2014): HylyPure®-Prozess. Unter Mitarbeit von Werner Lieberger und Michael Harasek. TU Wien. Online verfügbar unter https://www.vt.tuwien.ac.at/thermische_verfahrenstechnik_und_simulation/fluiddynamische_simulation_cfd/projekte/aktuelle_projekte/hylypure, zuletzt geprüft am 27.02.2019.

Kast, Werner (1988): Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. Weinheim: VCH.

Kidnay A. J. et al (2006): Fundamentals of Natural Gas Processing. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group. Online verfügbar unter https://inside.mines.edu/~jjechura/GasProcessing/10_Minor_Components.pdf, zuletzt geprüft am 13.12.2018.

Lieberger, Werner (2018): Utilisation of the Natural Gas Grid for a Hydrogen Infrastructure. Dissertation. TU Wien, Wien. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und techn. Biowissenschaften. Online verfügbar unter http://katalog.ub.tuwien.ac.at/AC15166331.

Mantsch, Martin (2016): Trennung von Wasserstoff-Methan Mischungen mittels Druckwechseladsorption. Diplomarbeit. TU Wien, Wien. Institut für Verfahrenstechnik.

Müller-Syring et. al. (2013): Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz 2013. Online verfügbar unter https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/g1_07_10.pdf, zuletzt geprüft am 28.02.2019.

Naderi, Majid (2015): Progress in Filtration and Separation. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), S. 585–608. DOI: 10.1016/C2009-0-64471-8.

OOO Intech GmbH: Berechnung und Auswahl von Rohrleitungen. Online verfügbar unter http://intech-gmbh-rus.de/pipelines_calc_and_select/#pipeline_optimal_diameter, zuletzt geprüft am 08.01.2019.

ÖVGW (2001): Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit. G31. Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach. Online verfügbar unter www.ovgw.at.

Rouquerol, Françoise; Rouquerol, Jean; Sing, K. S. W. (1999): Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology, and applications. San Diego: Academic Press. Online verfügbar unter http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10190030.

Ruthven, Douglas M. (1984): Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley (A Wiley-Interscience publication).

Sattler, Klaus (2001): Thermische Trennverfahren. Hoboken: John Wiley & Sons. Online verfügbar unter http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=894818.

Schönbein, Christian Friedrich (1839): Neue Beobachtungen über die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Leiter. In: *Annalen der Physik und Chemie* 17 (1), S. 101–123.

Spektrum Wissenschaft: Physisorption und Chemisorption nach Dissoziation. Spektrum Wissenschaft. Online verfügbar unter https://www.spektrum.de/lexika/images/physik/fff151_w.jpg, zuletzt geprüft am 17.11.2018.

Spektrum Wissenschaft: potentielle Energie. Spektrum Wissenschaft. Online verfügbar unter https://www.spektrum.de/lexika/images/physik/fff150_w.jpg, zuletzt geprüft am 17.11.2018.

Statistik Austria (2019): Fahrzeug-Bestand am 31. Jänner 2019. Statistik Austria. Online verfügbar unter http://www.statistik-austria.at/wcm/idc/idcplg?IdcService=GET_PDF_FILE&RevisionSelectionMethod=LatestReleased&dDocName=062059, zuletzt geprüft am 26.02.2019.

Strategieplattform Power to Gas der Deutsche Energie-Agentur GmbH (2013): Fachbroschuere Power-to-Gas-Integration 2013. Online verfügbar unter http://www.powertogas.info/fileadmin/content/Downloads_PtG_neu/Fachbroschuere_Power_to_Gas_Integration.pdf, zuletzt geprüft am 28.02.2019.

Trans Austria Gasleitung GmbH: Spezifikation von Erdgas. Online verfügbar unter https://www.taggmbh.at/fernleitungssystem/spezifikation-fuer-erdgas/, zuletzt geprüft am 28.02.2019.

Umweltbundesamt GmbH (2018): Klimaschutzbericht 2018 2018. Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0660.pdf, zuletzt geprüft am 28.02.2019.

Wagner, John L. (1969): Selective adsorption process. Veröffentlichungsnr: US3430418 A.

Walter, Michael (2003): Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen. Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau. Online verfügbar unter

https://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5530/walterdiss.pdf, zuletzt geprüft am 20.04.2017.

Warmuziński, Krzysztof; Tańczyk, Marek (1997): Multicomponent pressure swing adsorption Part I. Modelling of large-scale PSA installations. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 36 (2), S. 89–99. DOI: 10.1016/S0255-2701(96)04164-5.

Yang, R. T. (2003): Adsorbents. Fundamentals and applications. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience. Online verfügbar unter http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10299322.